

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P.35 08 153.8  
②2 Anmeldetag: 7. 3. 85  
④3 Offenlegungstag: 12. 9. 85

DE 3508153 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
07.03.84 JP 42081/84

⑦1 Anmelder:  
Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

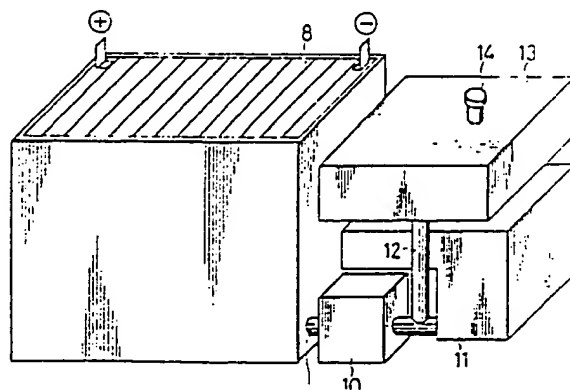
⑦4 Vertreter:  
Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;  
Schmitt-Fumian, W., Privatdozent, Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Kumagai, Teruo; Horiba, Tatsuo, Hitachi, Ibaraki, JP;  
Kamo, Tomoichi, Ibaraki, JP; Takeuchi, Seiji,  
Hitachiohta, Ibaraki, JP; Iwamoto, Kazuo; Kitami,  
Kunko; Tamura, Kohki, Hitachi, Ibaraki, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Brennstoffzelle

In einer Brennstoffzelle (8) mit einer Brennstoffelektrode, einer Oxidationsmittelelektrode und einem Elektrolyt, der zwischen beiden Elektroden angeordnet ist, ist eine Methanolkonzentrations Regelvorrichtung (10) an einer Leitung (9) vorgesehen, durch die der Brennstoffzelle (8) Brennstoff zugeführt wird; die Regelvorrichtung regelt die Methanolmenge in der Leitung (9) durch Erfassung entweder der Leerlaufspannung der Zelleneinheit (15) oder des Leerlaufpotentials der Oxidationsmittelelektrode (2) an der Vorrichtung (2).



DE 3508153 A1

# BEETZ & PARTNER

Steinsdorfstr. 10 · D-8000 München 22  
Telefon (089) 227201 - 227244 - 295910  
Telex 522048 - Telegramm Allpat München

680-37.339P

## Patentanwälte

European Patent Attorneys 3508153

Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.

Dr.-Ing. R. BEETZ jun.

Dr.-Ing. W. TIMPE

Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED

Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. SCHMITT-FUMIANI

Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT † 1981

7. März 1985

## Patentansprüche

1. Brennstoffzelle mit einer Brennstoffelektrode und einer dieser gegenüber angeordneten Oxidationsmittelelektrode, einem zwischen beiden Elektroden befindlichen Elektrolyten und einer Vorrichtung zur Regelung der Konzentration des der Brennstoffzelle von einem Brennstoffvorrat zuzuführenden Brennstoffs, gekennzeichnet durch

- einen Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil (22; 221) mit einer Brennstoffelektrode (1), deren eine Hauptfläche in direktem Kontakt mit einem Teil des Brennstoffs vor dessen Zuführung zur Brennstoffzelle (8) steht, einer Oxidationsmittelelektrode (2), deren eine Hauptfläche in direktem Kontakt mit Luft steht, und einem Elektrolyten (3), dessen beide Hauptflächen in direktem Kontakt mit einer weiteren Hauptfläche der Brennstoffelektrode (1) bzw. einer weiteren Hauptfläche der Oxidationsmittelelektrode (2) stehen, eine Einheit (17), die eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden (1, 2) erfaßt, und
- eine Vorrichtung (18), die den Brennstoff vom Brennstoffzufuhrteil (13) zu der Brennstoffzelle derart regelt, daß die Potentialdifferenz auf einem gleichbleibenden Pegel gehalten wird.

680-118400526DE1-Schö

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Brennstoff ein Flüssigbrennstoff ist.

3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Flüssigbrennstoff Methanol ist.

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß wenigstens entweder die Brennstoffelektrode (1) oder die  
Oxidationsmittelelektrode (2) in dem Brennstoffkonzentrations-  
Erfassungsteil (22; 221) einen elektrisch leitfähigen porösen  
Träger, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und  
Gruppe VIII des Periodensystems, oder ein elektrisch leitfähiges  
Pulver, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und  
Gruppe VIII des Periodensystems, sowie ein Bindemittel auf-  
weist.

5. Brennstoffzelle nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Elektrolyt (3) eine Ionenaustauschermembran ist.

6. Brennstoffzelle nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bindemittel ein wasserabweisendes Bindemittel ist.

7. Brennstoffzelle mit einer Brennstoffelektrode und einer  
Oxidationsmittelelektrode, die zu beiden Seiten eines Elektro-  
lyten angeordnet sind, und mit einer Vorrichtung zur Regelung  
der Konzentration des der Brennstoffzelle von einem Brennstoff-  
vorrat zuzuführenden Brennstoffs,  
gekennzeichnet durch  
- einen Konzentrations-Erfassungsteil (222) mit einer Oxi-  
dationsmittelelektrode (2), die mit ihrer einen Hauptfläche in  
direktem Kontakt mit Luft steht, und mit einer der Oxi-  
dationsmittelelektrode (2) gegenüberliegenden Gegenelektrode

- (24), wobei einem Zwischenraum zwischen einer zweiten Hauptfläche der Oxidationsmittelelektrode (2) und der Gegenelektrode (24), der einen Elektrolyten enthält, der der Brennstoffzelle (8) zuzuführende Brennstoff zuführbar ist, wodurch die Brennstoffkonzentration aufgrund einer Elektrodenpotentialsenkung infolge einer direkten Reaktion des Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel an der zweiten Hauptfläche der Oxidationsmittelelektrode (2) erfaßbar ist,
- eine Einheit (17), die das Potential zwischen den Elektroden (2, 24) erfaßt, und
  - eine Vorrichtung (18), die den Brennstoff von dem Brennstoffzufuhrteil (13) zur Brennstoffzelle (8) derart regelt, daß das Potential auf einem gleichbleibenden Wert gehalten wird.

8. Brennstoffzelle nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Brennstoff ein Flüssigbrennstoff ist.

9. Brennstoffzelle nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Flüssigbrennstoff Methanol ist.

10. Brennstoffzelle nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Sauerstoffelektrode in dem Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil (222) einen elektrisch leitfähigen Träger, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und Gruppe VIII des Periodensystems, oder ein elektrisch leitfähiges Pulver, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und Gruppe VIII des Periodensystems, sowie ein Bindemittel aufweist.

11. Brennstoffzelle nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bindemittel ein wasserabweisendes Bindemittel ist.

12. Brennstoffzelle nach Anspruch 7,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß zwischen der Oxidationsmittelelektrode (2) und der Gegen-  
elektrode (24) eine Ionenaustauschermembran (3) positioniert  
ist und zwischen die Membran (3) und die Gegenelektrode (24)  
eine Standard-Elektrolytlösung gefüllt ist.

HITACHI, LTD., Tokyo,  
Japan  
-----

### Brennstoffzelle

Die Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzelle, insbesondere eine Methanol-Luft-Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyt.

Eine Brennstoffzelle, der Brennstoff und ein Oxidationsmittel zugeführt werden und in der elektrochemische Reaktionen an Elektroden ablaufen unter direkter Erzeugung elektrischer Energie, ist eine Energiequelle neuer Art, von der zu erwarten ist, daß sie mit hohem Wirkungsgrad arbeiten kann. Von den Brennstoffzellen, die als Brennstoffe Flüssigkeiten einsetzen, ist insbesondere eine Methanol-Luft-Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyt als kleine tragbare Energiequelle bekanntgeworden. Methanol kann in einfacher Weise durch Fermentation von Mikroorganismen, durch Kohleverflüssigung etc. gewonnen werden und ist leicht handhabbar. Es ist somit zu erwarten, daß die Methanol-Brennstoffzelle in der Praxis einsetzbar ist.

Die Methanolkonzentration des der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoffs ist zur Aufrechterhaltung einer vorbestimmten Ausgangsleistung der Brennstoffzelle von Bedeutung. Wenn die Methanolkonzentration unter einem vorbestimmten Wert liegt, ist natürlich die Ausgangsleistung niedriger. Wenn die Methanol-

konzentration erhöht wird, wird die Ausgangsleistung erhalten. Aufgrund von Elektroosmose, Diffusion etc. passiert jedoch mehr Methanol den Elektrolyten, und die Oxidationselektrode verbraucht mehr Methanol, so daß der Nutzungsfaktor des Methanols abnimmt.

Aus diesem Grund muß der Brennstoff, um die Ausgangsleistung ohne Schwankungen aufrechtzuerhalten, mit innerhalb des vorbestimmten Bereichs gleichbleibender Methanolkonzentration zugeführt werden.

Wie aus Fig. 2 der offengelegten JP-Patentanmeldung Nr. 56-118273 (1981) mit dem Titel "Concentration sensor of fuel cell" hervorgeht, ist bereits eine Vorrichtung zur Erfassung der Methanolkonzentration im Brennstoff vorgeschlagen worden, wobei eine separate kleine Brennstoffzelle gebildet wird, dieser Brennstoffzelle Brennstoff unter Erzeugung von Energie zugeführt und die Methanolkonzentration des Brennstoffs erfaßt und auf der Grundlage der EMK der kleinen Zelle zu diesem Zeitpunkt geregelt wird.

Beim Stand der Technik werden einer Oxidationsmittelelektrode Luft und ein Flüssigelektrolyt zugeführt, und da hierbei eine Durchsprudlung erforderlich ist, benötigt man eine Luftkammer.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Brennstoffzelle mit einer Vorrichtung zur Erfassung der Methanolkonzentration in dem der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoff und zur Regelung der Methanolkonzentration, so daß diese gleichbleibend ist, ohne daß eine komplizierte Luftkammer vorgesehen werden muß; dadurch kann die Ausgangsleistung ohne Schwankungen aufrechterhalten werden.

Von den Erfindern wurden intensive Untersuchungen hinsichtlich der Entwicklung von Brennstoffzellen durchgeführt. Dabei wurde gefunden, daß bei Betriebstemperaturen von 50-60 °C der Brennstoffzelle die Leerlaufspannung der Zelle gemäß Fig. 2



eine Abhängigkeit von der Methanolkonzentration gemäß Fig. 4 aufweist. Ferner zeigt Fig. 5 die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Methanolkonzentration des Brennstoffs gemäß Fig. 9, wenn die Oxidationsmittelelektrode in den einen Elektrolyten (Anolyten) enthaltenden Brennstoff eintaucht. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Leerlaufspannung und das einer Methanolkonzentration entsprechende Potential als Maß für die Methanolkonzentration entsprechend den Fig. 4 und 5 dienen können.

Die Erfindung nutzt das Vorliegen der Konzentrations-Abhängigkeit und sieht eine Vorrichtung vor, mit der die Methanolkonzentration in dem zugeführten Brennstoff so geregelt wird, daß sie auf einem vorbestimmten Konzentrationspegel konstantgehalten wird unter Nutzung der Leerlaufspannung der Zelleneinheit, des Leerlaufpotentials der Oxidationsmittelelektrode. Die Erfindung resultiert aus der Bestimmung einer Methanolkonzentration auf der Grundlage der Menge, um die das Methanol in eine Sauerstoffelektrode eindringt und sich mit dieser vermischt, wie die Fig. 2 und 9 zeigen; dabei ist keine komplizierte Luftkammer wie beim Stand der Technik erforderlich.

Die vorliegende Erfindung umfaßt die folgenden drei Systeme (1) bis (3):

(1) Eine Zelleneinheit (Fig. 2 und 7) wird an der Brennstoffeinlaßöffnung einer Brennstoffzelle angeordnet, die Leerlaufspannung einer Zelleneinheit wird erfaßt, und frisches Methanol wird zugeführt derart, daß ein vorbestimmtes Leerlaufpotential aufrechterhalten wird, wodurch der Brennstoffzelle Brennstoff mit gleichbleibender Konzentration innerhalb eines vorgegebenen Bereichs zugeführt wird. (2) eine Zelleneinheit (Fig. 6 und 8) wird an der Brennstoffeinlaßöffnung einer Brennstoffzelle angeordnet, eine weitere Zelleneinheit, die Methanol mit vorbestimmter Konzentration von z. B. 1 mol/l enthält, wird vorgesehen, die Leerlaufspannung der entsprechenden Zelleneinheiten wird erfaßt, und die Methanolzufuhr wird so geregelt, daß

die Leerlaufspannungen einen identischen Wert annehmen, wodurch die Methanolkonzentration des der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoffs bei der vorbestimmten Konzentration gleichbleibend gehalten wird. (3) Ein Anolyt wird in Kontakt mit einer Sauerstoffelektrode gehalten (Fig. 9 und 11), die Methanolkonzentration wird in diesem Fall als Potentialabnahme erfaßt, und frisches Methanol wird der Brennstoffzelle nach Maßgabe des Meßsignals zugeführt, wodurch die Methanolkonzentration konstantgehalten wird.

Mit dem Vorschlag (3) gemäß Fig. 9 kann z. B. ein System realisiert werden, bei dem eine der Oxidationsmittelelektrode gegenüber angeordnete Gegenelektrode in denselben Anolyten wie die Oxidationsmittelelektrode eintaucht; oder es kann gemäß Fig. 11 ein System realisiert werden, bei dem eine Membran, z. B. eine Ionenaustauschermembran, zwischen der Oxidationsmittelelektrode und der Gegenelektrode vorgesehen ist, der Anolyt zwischen der Membran und der Oxidationsmittelelektrode zirkuliert und der Zwischenraum zwischen Membran und Gegenelektrode eine Standardlösung, etwa einen Referenzanolyten, enthält, der eine unveränderliche Menge Methanol oder die wäßrige Schwefelsäurelösung als Elektrolyt aufweist. Ferner ist ein Zweizellensystem möglich, bei dem eine Methanolkonzentrations-Referenzzelle (deren Methanolkonzentration durchaus Null sein kann) wie in dem vorgenannten System (2) angeordnet ist und die Differenz zwischen den Spannungen der Referenzzelle und einer zu messenden Zelle bestimmt wird, wodurch die Methanolkonzentration des Anolyten der Brennstoffzelle erfaßt wird. Als Werkstoff für die Gegenelektrode in dem System (3) kann jeder Werkstoff eingesetzt werden, der gegenüber dem Elektrolyten chemisch beständig und elektrisch leitfähig ist.

Anhand der Zeichnung wird die Erfindung beispielsweise näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Perspektivansicht einer Methanol-Brennstoffzelle mit einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung nach der Erfindung;
- Fig. 2 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (I);
- Fig. 3 ein Diagramm, das eine Leistungsbestimmungsmethode von Elektroden und die Zellenspannung (Potentialdifferenz) in Form eines Stromdichte/Potential- bzw. (i - E)-Modells zeigt;
- Fig. 4 eine Grafik, die die Beziehung zwischen der Methanolkonzentration des Brennstoffs und der Leerlaufspannung für eine Zelleneinheit nach Fig. 2 wiedergibt;
- Fig. 5 eine Grafik, die die Abhängigkeit der Methanolkonzentration vom Leerlaufpotential einer Oxidationsmittel-Elektrode von Fig. 9 zeigt;
- Fig. 6 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (II);
- Fig. 7 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (III);
- Fig. 8 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (IV);
- Fig. 9 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (V);
- Fig. 10 eine Grafik, die die Konzentrationserfassungs-Charakteristik der Regelvorrichtung (V) von Fig. 9 wiedergibt;
- Fig. 11 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (VI); und
- Fig. 12 ein Diagramm, das die Beziehungen zwischen der Leitungsdauer bei einer Stromdichte von  $60 \text{ mA/cm}^2$  und der Zellenspannung sowie der Zellentemperatur zeigt, und zwar in Brennstoffzellen, die mit den Methanolkonzentrations-Regelvorrichtungen (I) bzw. (IV) bzw. (V) ausgerüstet waren.

Die hier verwendete Brennstoffzelle ist eine Methanol-Brennstoffzelle, bei der eine Vorrichtung zur Regelung der Methanolkonzentration im Brennstoff an einer Brennstoffzufuhröffnung angeordnet ist.

Fig. 1 zeigt einen Zellenstapel 8, der aus 33 Zellen geschichtet ist unter Verwendung von Brennstoffelektroden und Oxidationsmittelelektroden.

Eine Ionenaustauschermembran (CMV, hergestellt von Asahi Garasu), die 3 mol/l Schwefelsäure enthält, wurde als Elektrolyt zwischen den Elektroden angeordnet. Eine Leitung 9 zur Zuführung von Brennstoff zum Zellenstapel 8 wurde mit einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung 10 ausgerüstet. Durch den Zellenstapel im Kreislauf zu führender Brennstoff (der 1,5 mol/l Schwefelsäure enthielt) wurde in einen Brennstofftank 11 gefüllt. Methanol/Wasser im Verhältnis 2:1 wurde in einen Brennstofftank 13 gefüllt, und frisches Methanol, das durch einen Einfüllstutzen 14 eingefüllt wurde, wurde durch eine Methanol-Wasser-Zufuhrleitung 12 entsprechend einem Signal der Regelvorrichtung 10 nachgeführt.

Fig. 2 zeigt eine Zelleneinheit 15, bei der eine Brennstoffelektrode 1 und eine Oxidationsmittelelektrode 2 in Form von Scheiben von 10 x 10 mm vorgesehen sind und eine Ionenaustauschermembran 3, die Schwefelsäure enthält, in engem Abstand zwischen den Elektroden als Elektrolyt angeordnet ist, wodurch ein Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil 22 der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (I) gebildet ist.

Die Brennstoffelektrode 1 ist brennstoffseitig der Brennstoffzufuhrleitung 9 zugewandt. Der Oxidationsmittelelektrode 2 wird ein Teil der Luft 6 zugeführt, die dem Zellenstapel zugeführt wird. Die Leerlaufspannung der Zelleneinheit wird von einem Voltmeter über eine Leitung 20 erfaßt. Das Meßsignal wird von einer Ausgleichsvorrichtung 18 rückführungsgeregelt auf der Grundlage der Beziehung zwischen der Leerlaufspannung und der

Methanolkonzentration gemäß Fig. 4, so daß ein Methanol-Wasser-Zufuhrventil 19 geöffnet oder geschlossen wird. Durch das Vorhandensein der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (I) konnte die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Brennstoffs innerhalb eines Bereichs von 0,7-1 mol/l geregelt werden. Die in Fig. 2 gezeigte Brennstoff soll mit E bezeichnet werden.

In die Brennstoffzelle werden als Elektroden ein poröses Kohlenstoffmaterial wie Graphit oder Ofenruß verwendet, und das Trägermaterial trägt einen Katalysator mit Platin, Ruthenium od. dgl. Das Aufbringen des Katalysators kann mit irgendeinem konventionellen Verfahren erfolgen, etwa durch Sedimentation, Tränken, Kneten oder im "Intercurrent"-Verfahren. Die Elektroden werden so hergestellt, daß der elektrisch leitfähige poröse Träger mit einer Katalysatorpaste überzogen wird, die hergestellt wird durch Zugabe von destilliertem Wasser und einem Bindemittel wie Polytetrafluorethylen zum Katalysatorpulver und Kneten des Gemischs; anschließend wird die Katalysatorpaste getrocknet und gebrannt.

Die Elektrodenleistung wird nach Maßgabe der Stromdichte/Potential- bzw.  $i/E$ -Charakteristik bestimmt. Wenn gemäß Fig. 3 ein Strom fließt, verläuft das Potential der Brennstoffelektrode I nach oben und das der Oxidationsmittelelektrode nach unten infolge von Reaktionsverzögerungen, inneren Widerständen etc. Die Differenz zwischen den Potentialen der Elektroden I und II ist eine Zellenspannung III. Eine Zelle, die eine hohe Zellenspannung aufweist, die auch dann nicht sinkt, wenn der Strom entfällt, ist eine Zelle mit sehr guter Ausgangsleistung. In Fig. 3 ist mit IV eine Leerlaufspannung bezeichnet, wobei die Stromdichte gleich  $0 \text{ mA/cm}^2$  ist bzw. keine Last zwischen den Elektroden liegt.

Bei der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (II) von Fig. 6 sind ein Zelleneinheitssatz 23 mit einer Standardelektrolytlösung 161, eine Brennstoffelektrode 111, eine Ionenaustau-

schermembran 31 und eine Oxidationsmittelelektrode 211 innerhalb des zweiten Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteils 221 zusammen mit einem weiteren Zelleneinheitssatz 15 innerhalb des ersten Konzentrations-Erfassungsteils 22 von Fig. 2 angeordnet. Diese Zelleneinheit 221 wird mit Brennstoff einer erwünschten Methanolkonzentration (1 mol/l) gefüllt, der dem Zellenstapel 8 zuzuführen ist. Die Leerlaufspannungen der Zelleneinheiten 15 und 23 wurden jeweils über Leitungen 20 von Spannungsmessern 17 gemessen, und das Methanol-Wasser-Zufuhrventil 19 wird von der Ausgleichsvorrichtung 18 geöffnet oder geschlossen, so daß die Leerlaufspannungen der Zelleneinheiten 15 und 21 gleich gemacht werden können. Durch das Vorhandensein der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (II) konnte die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Brennstoffs innerhalb eines Bereichs von 1 mol/l  $\pm 0,1$  mol/l geregelt werden. Die Brennstoffzelle von Fig. 6 soll mit F bezeichnet werden.

Die Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (III) gemäß Fig. 7 arbeitet ähnlich wie die Regelvorrichtung (I) von Fig. 2, wobei jedoch die Oxidationsmittelelektrode 2 in Atmosphärenluft stengelassen wird. Dann konnte die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Anolyten innerhalb eines Bereichs von 0,8-1,2 mol/l geregelt werden.

Die Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (IV) gemäß Fig. 8 arbeitet ähnlich derjenigen nach Fig. 7, wobei jedoch der zweite Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil 23 unterschiedlich gegenüber dem ersten Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil 22 von Fig. 7 ausgebildet ist. Die Oxidationsmittelelektrode 211 des zweiten Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteils 221 von Fig. 8 wird wie diejenige des Erfassungsteils 221 von Fig. 6 geregelt, wobei jedoch die Oxidationsmittelelektrode 211 in Atmosphärenluft stengelassen wird.

Die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Anolyten konnte innerhalb eines Bereichs von 0,9-1,1 mol/l geregelt werden.

Das spezielle Merkmal der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (V) von Fig. 9 besteht darin, daß der Erfassungsteil 222 sich von den Methanolkonzentrations-Erfassungsteilen nach den Fig. 2 und 6 wie folgt unterscheidet:

Erstens ist der Konzentrations-Erfassungsteil an der Zweigleitung eines Anolytkanals angeordnet, so daß eine Miniaturisierung des Erfassungsteils ermöglicht wird. Zweitens besteht der Erfassungsteil 222 aus der Oxidationsmittelelektrode 2 und einer Gegenelektrode 24. Die Oxidationsmittelelektrode 2 ist ein kleines Teil mit den gleichen Spezifikationen wie die Oxidationselektrode der eigentlichen Brennstoffzelle, und die Gegenelektrode ist eine Graphitplatte.

Für die Gegenelektrode 24 kommen Werkstoffe wie die Edelmetalle Platin, Gold, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium, ferner Nichtedelmetalle wie Blei, Niob, Tantal, Zirkon und Hafnium sowie ein Kohlenstoffmaterial wie Graphit in Frage. Da der Einsatzzweck z. B. eine dichte Platte wie etwa eine metallische Parallelplattenelektrode ist, ist ein Substrat geeignet, dessen Oberfläche mit Platinschwarz od. dgl. beschichtet ist, oder eine poröse Elektrode ähnlich der Brennstoffelektrode oder der Oxidationsmittelelektrode der Brennstoffzelle. Bei der Konstruktion, in der zwischen der Gegenelektrode und der Oxidationsmittelelektrode die Membran vorgesehen ist, ist auch ein Aufbau möglich, bei dem die Gegenelektrode ebenfalls eine Oxidationsmittelelektrode ist, der Luft zugeführt wird und die der aktiven Oxidationsmittelelektrode gegenüberliegt. Da die Zelleinheit und die Oxidationsmittelelektrode/Gegenelektrode bei dieser Vorrichtung keinen Strom erzeugen muß, wird keine externe Energieversorgung benötigt. Durch Vorsehen dieser Mittel kann die Methanolkonzentration des der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoffs so geregelt werden, daß sie innerhalb des vorbestimmten Konzentrationsbereichs konstant ist, und die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle kann konstantgehalten werden. Graphit weist ein im wesentlichen konstantes Potential

bei einer gleichbleibenden Schwefelsäurekonzentration auf, und zwar unabhängig von der Methanolkonzentration, so daß die Spannung an beiden Elektroden sich gemäß der Konzentration des Methanols im Anolyten ändert. Ein Beispiel dieses Ergebnisses ist in Fig. 10 gezeigt. Die Beziehung zwischen der Methanolkonzentration und dem Meßsignal wird entsprechend Fig. 10 speziell bestimmt. Wenn daher eine Meßspannung entsprechend einer vorbestimmten Konzentration oder einem darunter liegenden Wert, d. h. eine vorbestimmte Spannung oder eine darüber liegende Spannung, erhalten wurde, wurde ein Signal zur Betätigung eines Brennstoffzufuhrventils 19 erzeugt, so daß die Methanolkonzentration des Anolyten innerhalb 0,8-1,2 mol/l geregelt werden konnte. Die Brennstoffzelle gemäß diesem Beispiel soll mit I bezeichnet werden.

Der Methanonkonzentrations-Erfassungsteil (VI) von Fig. 11 entspricht grundsätzlich demjenigen von Fig. 10, weist jedoch das spezielle Merkmal auf, daß zwischen die Oxidationsmittelelektrode und die Gegenelektrode 24 eine Ionenaustauschermembran eingelegt ist. Der Zwischenraum zwischen der Membran 3 und der Gegenelektrode 24 ist mit einer Standard-Anolytflüssigkeit gefüllt, die einstellbar ist. Die Oxidationsmittelelektrode 2 und die Gegenelektrode 24 sind kleine Teile der Sauerstoffelektrode und der Methanolelektrode, die den Brennstoffzellenstapel 8 bilden. Bei dieser Ausführungsform wird die Gegenelektrode 24 ständig in einer Lösung unveränderlicher Zusammensetzung gehalten und weist daher ein gleichbleibendes Potential auf, so daß die Potentialdifferenz an beiden Elektroden, d. h. die Zellenspannung, eine Abhängigkeit von der Methanolkonzentration wie in Fig. 10 aufweist. Somit konnte mit dieser gleichartigen Vorrichtung die Methanolkonzentration des Anolyten innerhalb eines Bereichs von 0,7-1,2 mol/l geregelt werden. Die Brennstoffzelle dieser Ausführungsform soll mit J bezeichnet werden.



Nachstehend wird ein Verfahren zur Herstellung der Oxidationsmittelelektrode und der Brennstoffelektrode, die in der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung nach der Erfindung eingesetzt werden, angegeben:

#### Katalysatorherstellung Beispiel 1:

Nachdem 50 ml einer 37 %-Formaldehydlösung und 100 ml einer 50 %-Kaliumhydroxidlösung 20 g Kohlenstoffpulver (Ofenruß; CSX-150A2 von Cabot Inc.) zugefügt worden waren, wurde destilliertes Wasser in einer Menge von 500 ml zugesetzt, und die Lösung wurde gerührt. Während des Rührens wurde die Lösung auf  $0 \pm 2$  °C abgekühlt. Der resultierenden Lösung wurde eine Lösung zugesetzt, die erhalten wurde durch Lösen von 28 g Platintetrachlorid und 14 g Rutheniumchlorid in 500 ml destilliertem Wasser unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von  $0 \pm 2$  °C. Nach der Zugabe wurde die Lösung wieder auf Raumtemperatur gebracht. Sie wurde anschließend bei 35-40 °C während ca. 2 h gerührt und weiter bei 55-60 °C während ca. 2 h gerührt. Nach Beendigung des Rührvorgangs wurde der Feststoff mit destilliertem Wasser gewaschen, und der Waschvorgang wurde wiederholt, bis der pH-Wert der Aufschlämmung 7 oder niedriger war. Der nach dem Waschen erhaltene Kuchen wurde bei 80 °C in einem Trockner ausreichend getrocknet unter Erhalt eines Brennstoffelektroden-Katalysators A.

#### Katalysatorherstellung Beispiel 2:

1 l Methanol - H<sub>2</sub>O (1:1) wurde 15 g Kohlenstoffpulver (Ofenruß; CSX-150A2) zugefügt. Ferner wurden 31 g Platintetrachlorid gelöst, und die resultierende Lösung wurde erwärmt und bei 70 °C während ca. 5 h gerührt. Nach Beendigung des Rührvorgangs wurde der Feststoff wiederholt mit destilliertem Wasser gewa-

schen, bis der pH-Wert 7 oder niedriger war. Der nach dem Waschen erhaltene Kuchen wurde getrocknet (80 °C) unter Erhalt eines Oxidationsmittelelektroden-Katalysators B.

#### Beispiel 1:

1,15 g des Katalysatorpulvers A wurden verwendet, dieser Menge wurden 2 ml destilliertes Wasser zugefügt, und das Gemisch wurde gut verknetet. Anschließend wurde 1 ml flüssiges Tetrafluorethylen (erhalten durch 2,5fache Verdünnung von Polyfuron-dispersion D1, Hersteller: Daikin) zugefügt und gut untergemischt. Ein poröser Kohlenstoffträger (Kureca Paper E-715, Hersteller Kureha Kagaku) einer Größe von 100 x 128 mm wurde gleichmäßig mit dem pastösen Katalysator beschichtet. Nach Lufttrocknen des Katalysators wurde der Träger in einer Stickstoffatmosphäre bei 300 °C während ca. 30 min gebrannt. Der gebrannte Träger wurde als Brennstoffelektrode eingesetzt.

#### Beispiel 2:

Es wurde 0,77 g Katalysatorpulver B verwendet, destilliertes Wasser zugefügt und das Gemisch verknetet. Dann wurde 0,55 ml Polyfurondispersion zugefügt, und das resultierende Gemisch wurde auf den porösen Kohlenstoffträger von 100 x 128 mm aufgetragen. Nach Lufttrocknen des Gemischs wurde der Träger in Luft bei 300 °C während ca. 30 min gebrannt, wobei eine Oxidationsmittelelektrode erhalten wurde.

Die Brennstoffzellen E, F, G, H, I und J wurden Dauerbetriebs-tests von 100 h bei einer Zellenstromdichte von 60 mA/cm<sup>2</sup> unterworfen. Der Brennstofftank 11 jeder Probe wurde mit Anolyt, bestehend aus 1 mol/l Methanol und 1,5 mol/l Schwefelsäure, gefüllt, und der Brennstofftank 12 wurde mit Methanol/

Wasser im Verhältnis 2:1 gefüllt. Die Ergebnisse für E, H und I sind in Fig. 12 bei IV (Brennstoffzelle E), V (Brennstoffzelle H) und VI (Brennstoffzelle I) angegeben. Jede Brennstoffzelle E, H und I konnte ihre Ausgangsleistung konstanthalten. Ferner war die Zellentemperatur konstant. Hinsichtlich der Brennstoffzellen F, G und J (nicht dargestellt) wurden sowohl in bezug auf Ausgangsleistung als auch Zellentemperatur ähnliche Ergebnisse wie für die Zellen E, H und I erhalten.

Mit der Erfindung ist es möglich, nur die Luft zuzuführen, und da bei der Vorrichtung auch eine Freisetzung zur Atmosphäre erfolgen kann, wird keine Luftkammer benötigt. Beim Stand der Technik ist eine Temperaturlausgleichsvorrichtung zur Erfassung einer Ausgleichstemperatur erforderlich, wogegen bei der Erfindung bei Betriebstemperaturen von 40-60 °C keinerlei Temperaturlausgleichsvorrichtung erforderlich ist, denn die Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung nach der Erfindung kann die Methanolkonzentration unter Nutzung der Leerlaufspannung der Elektroden regeln, und sie kann die Methanolkonzentration im lastfreien Zustand oder bei Nichtvorhandensein einer chemischen Reaktion in der Brennstoffzelle regeln. Daher benötigt die Regelvorrichtung keine Temperaturlausgleichsvorrichtung zum Ausgleich eines durch die chemische Reaktion der Brennstoffzelle hervorgerufenen Temperaturanstiegs oder -abfalls der Brennstoffzelle. Beim Stand der Technik ist es unvermeidlich, daß Methanol durch die Membran in die Luftkammer eintritt und sich mit der Luft vermischt, und daher muß frischer Flüssig-elektrolyt (der methanolfrei ist) ständig in die Luftkammer nachgeführt werden. Andererseits erfaßt die Vorrichtung nach der Erfindung die Methanolkonzentration auf der Grundlage der Menge, um die das Methanol in die Sauerstoffelektrode eindringt und sich damit vermischt. Beim Stand der Technik ist die Elektrode eine Drahtelektrode, und es ist schwierig, die wirksame

Oberfläche einer aktiven Substanz (z. B. Platindraht) zu vergrößern. Dagegen kann die Erfindung einen Katalysator mit großer wirksamer Oberfläche einsetzen, der die aktive Substanz, wie sie in einer Brennstoffzelle eingesetzt wird, hochdispergiert trägt.

-19-  
- Leerseite -

FIG. 3

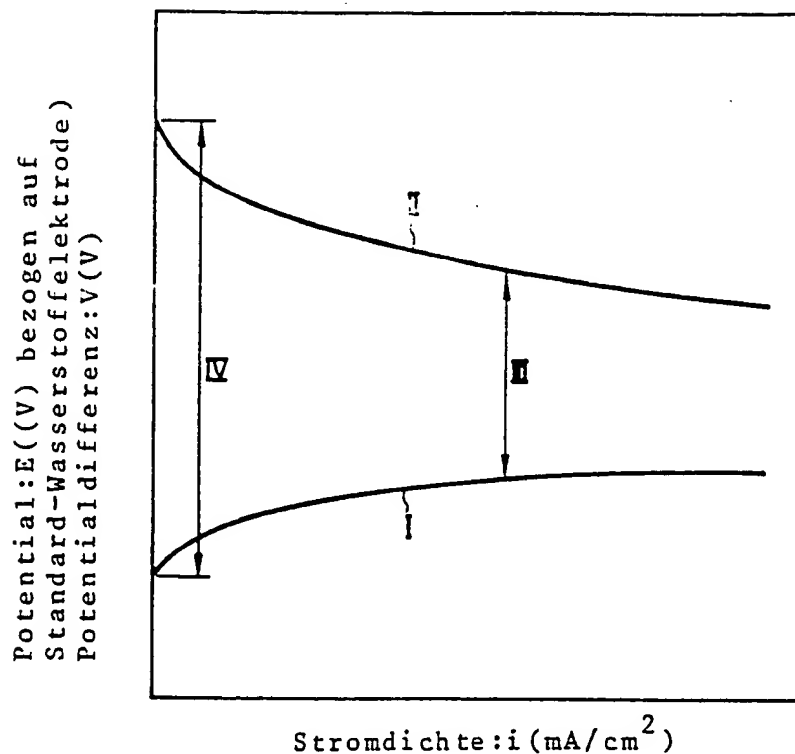


FIG. 4

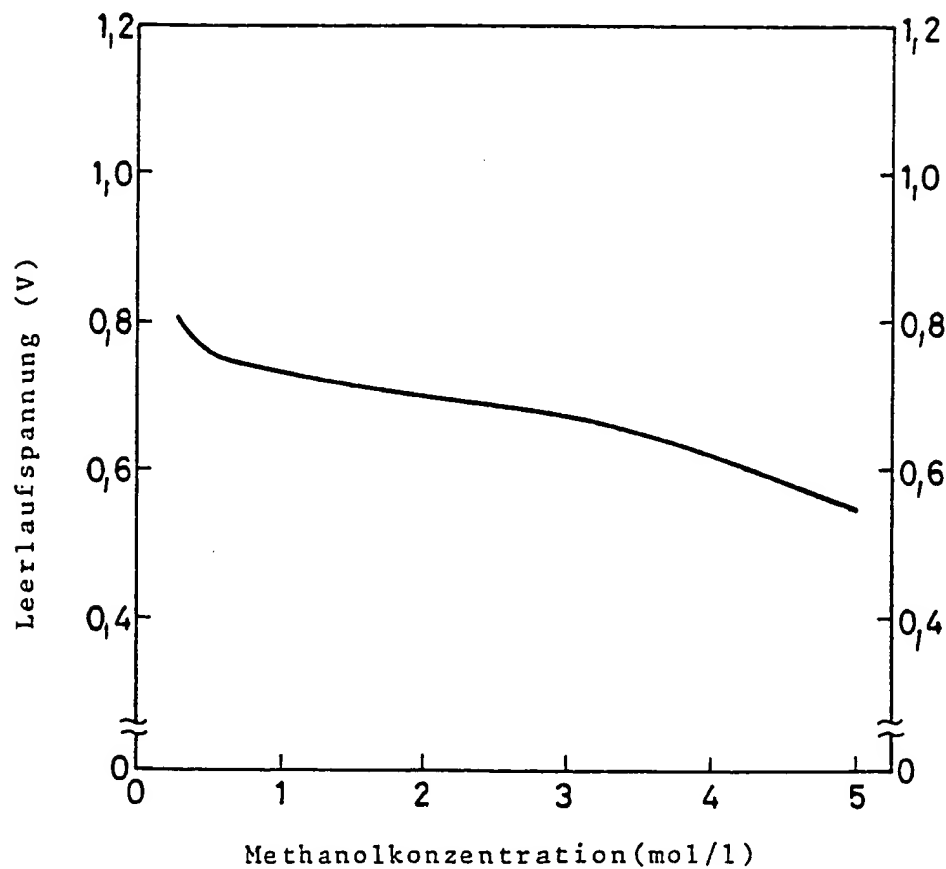


FIG. 5

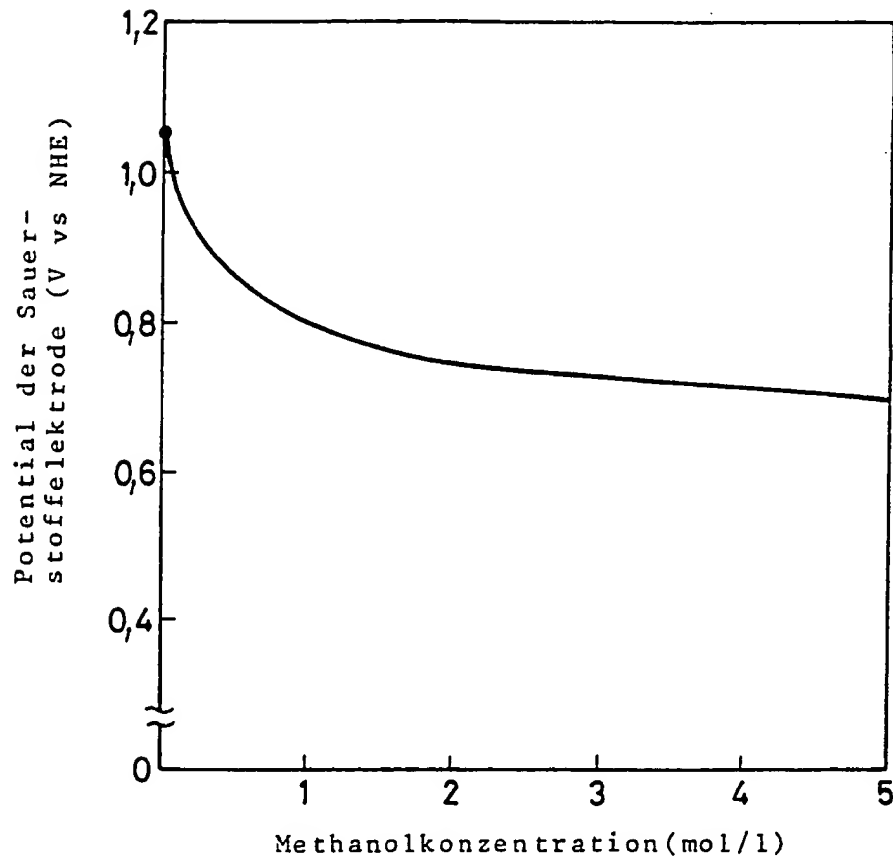


FIG. 7

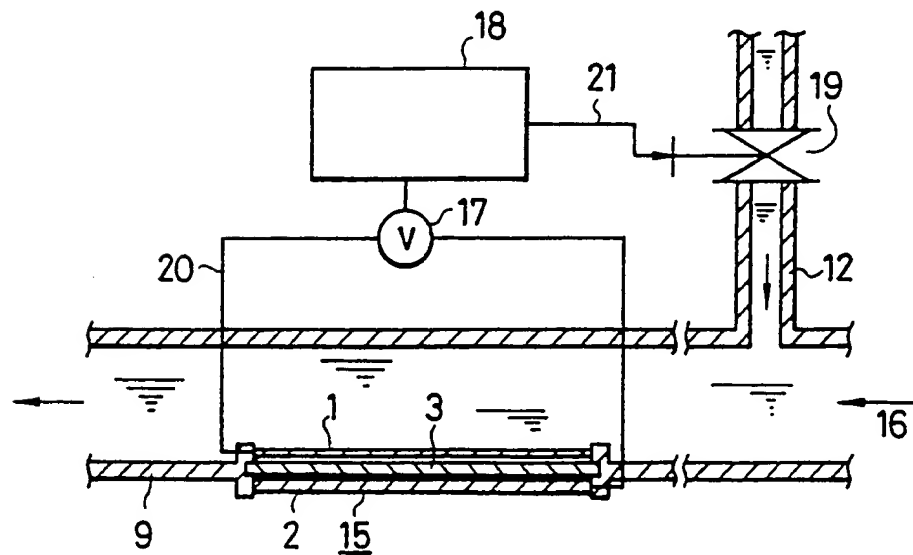


FIG. 6

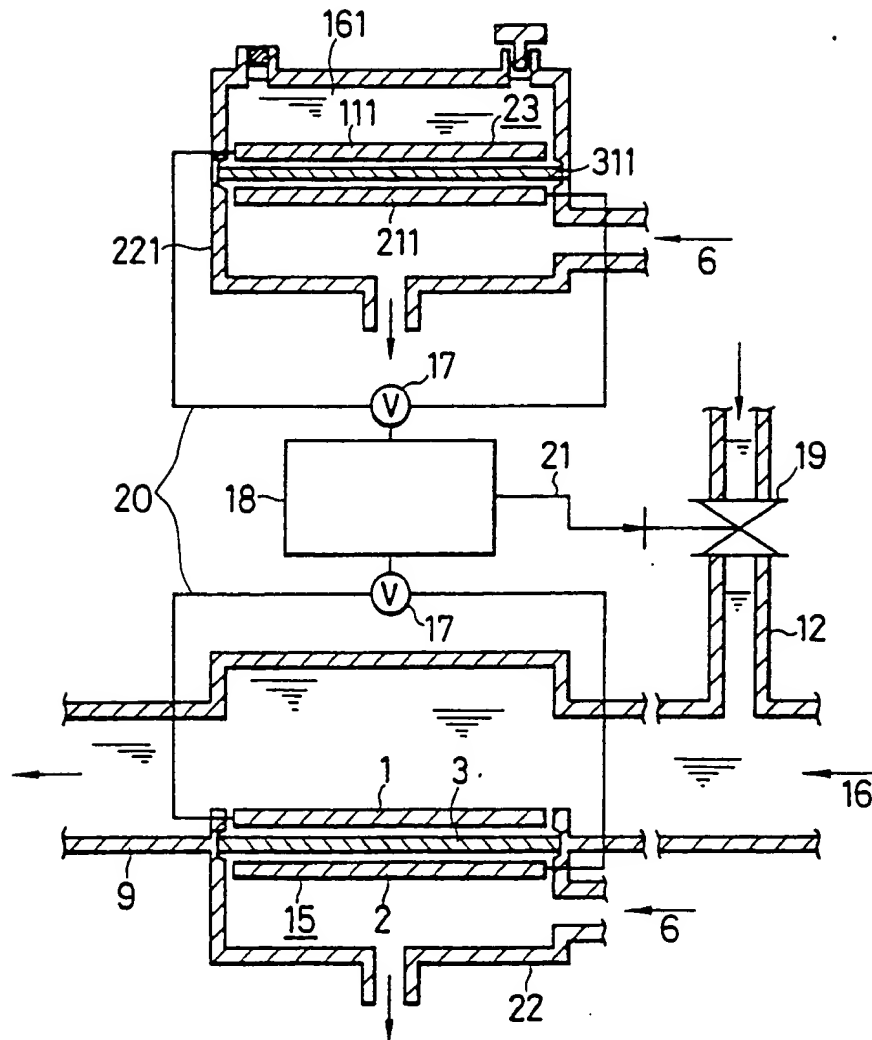




FIG. 8

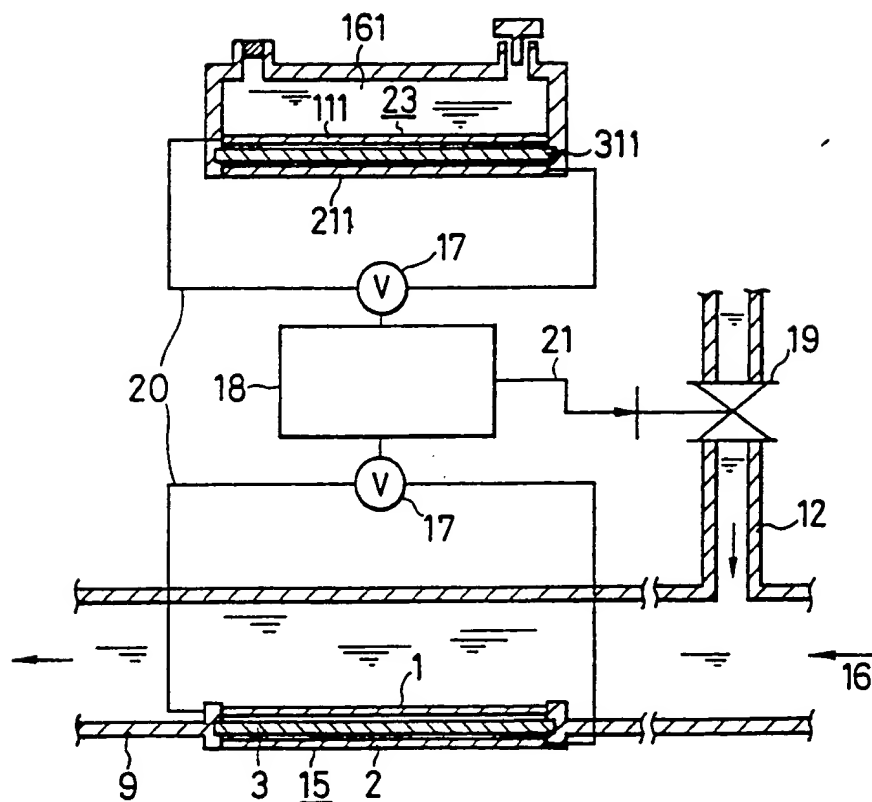


FIG. 9

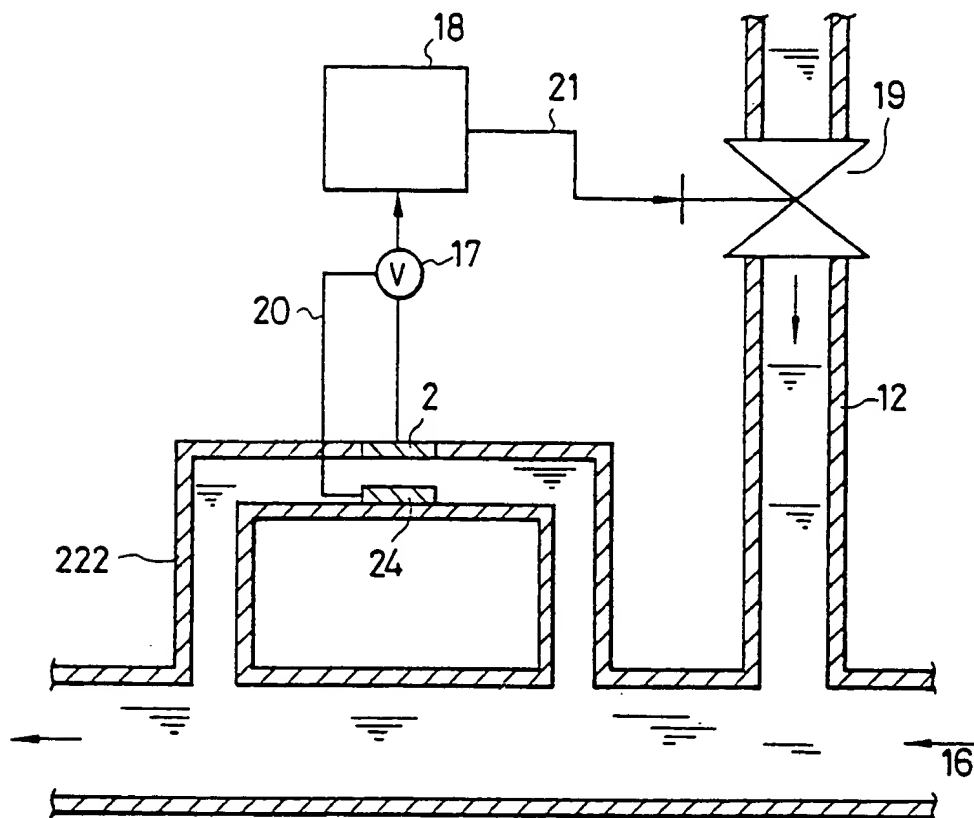


FIG. 10

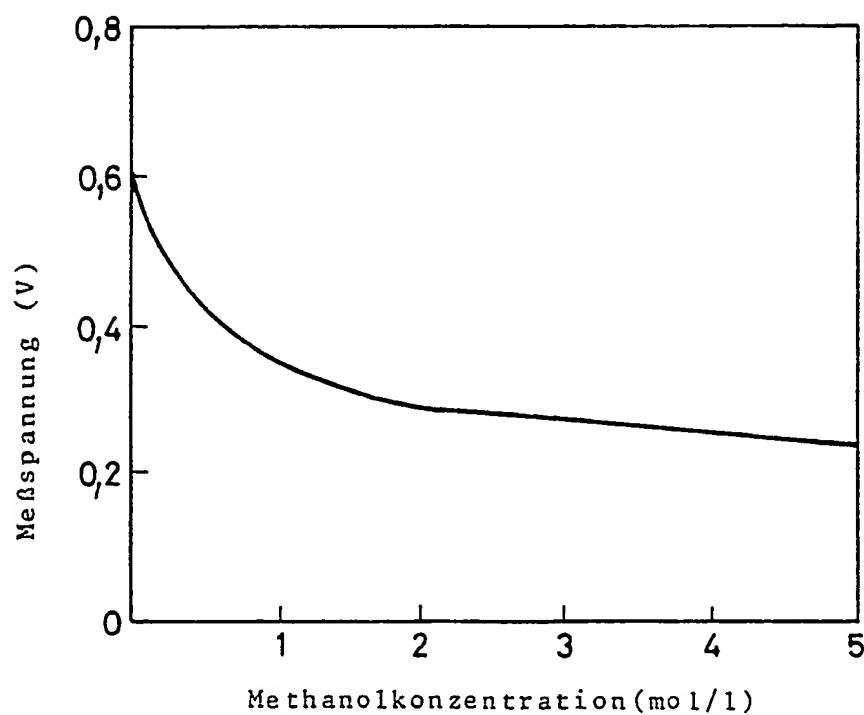


FIG. 11

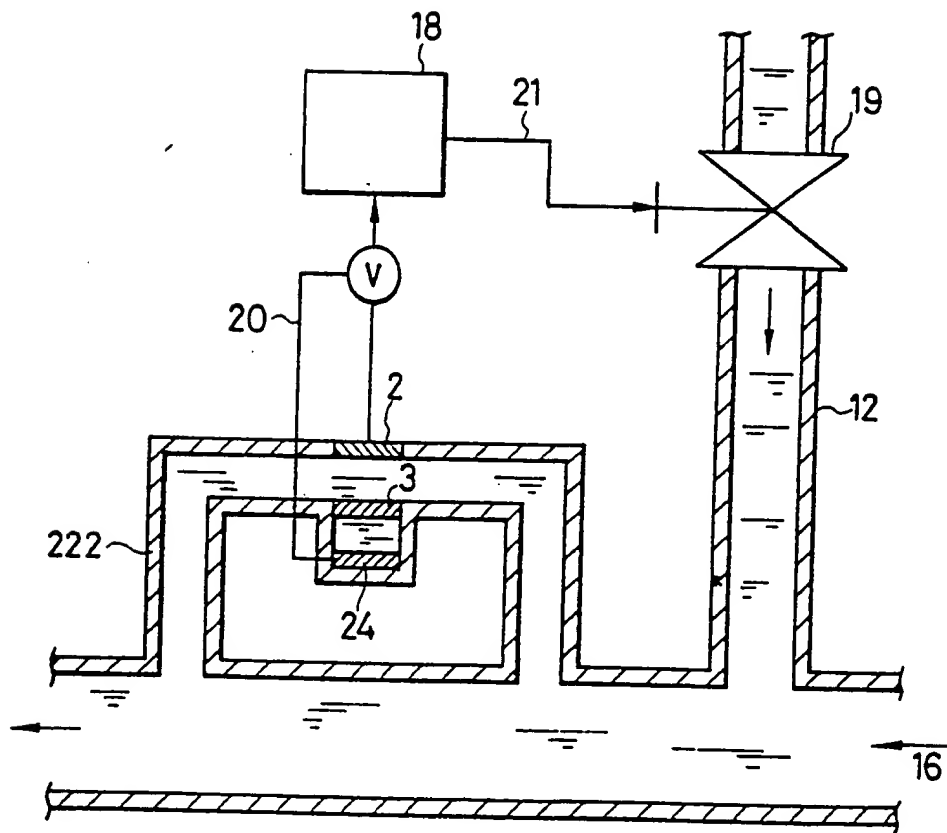


FIG. 12

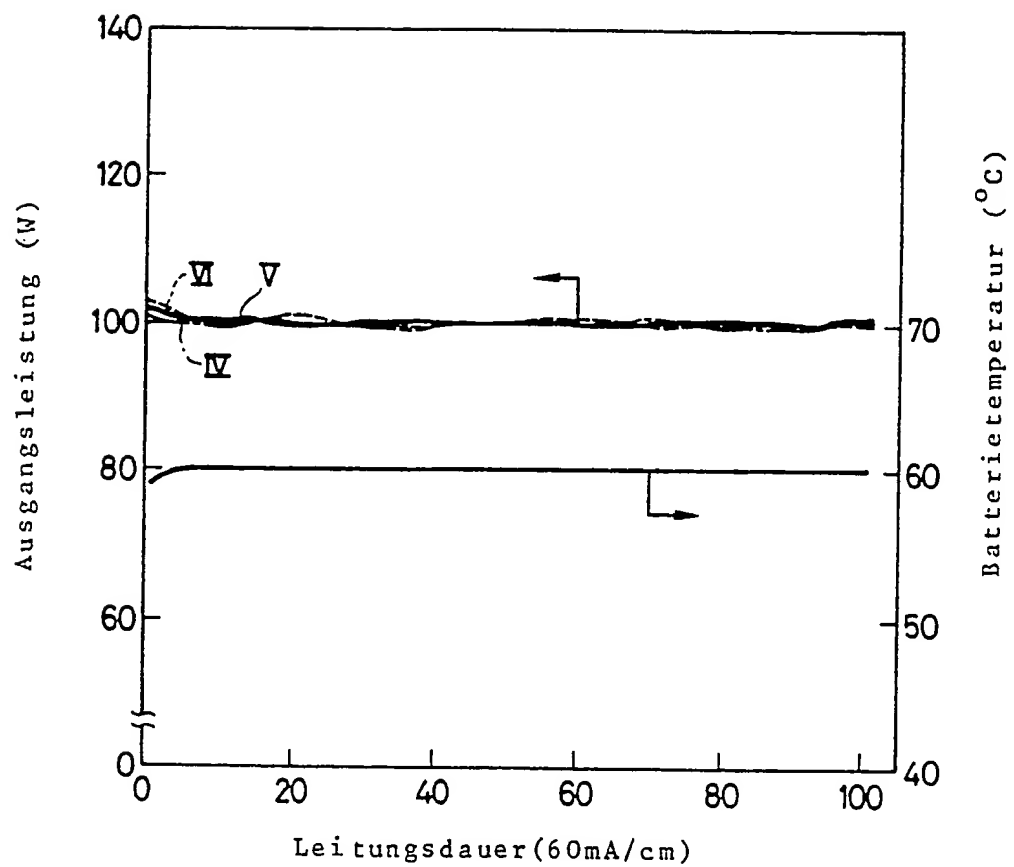


FIG. 1

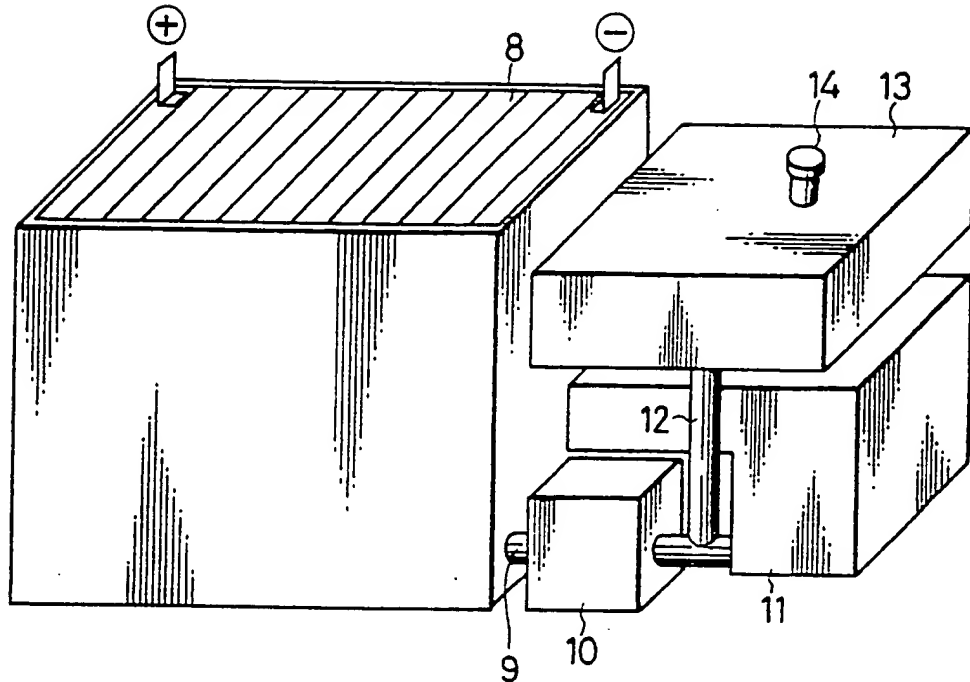
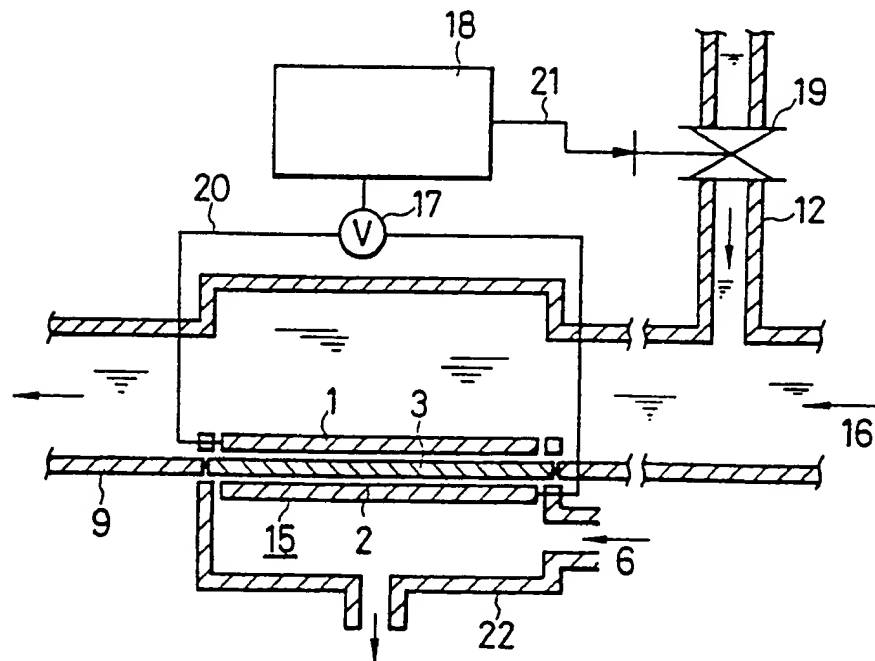


FIG. 2





DEUTSCHES  
PATENTAMT

(4)

⑲ Aktenzeichen: P 35 08 153.8-45  
⑳ Anmeldetag: 7. 3. 85  
㉑ Offenlegungstag: 12. 9. 85  
㉒ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 16. 7. 87

DE 3508153 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
07.03.84 JP 42081/84

⑦③ Patentinhaber:  
Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;  
Schmitt-Fumian, W., Privatdozent, Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:

Kumagai, Teruo; Horiha, Tatsuo, Hitachi, Ibaraki, JP;  
Kamo, Tomoichi, Ibaraki, JP; Takeuchi, Seiji,  
Hitachiohta, Ibaraki, JP; Iwamoto, Kazuo; Kitami,  
Kunke; Tamura, Kohki, Hitachi, Ibaraki, JP

⑤⑤ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-PS 22 05 543  
DE-AS 21 15 310  
DE-AS 20 41 800  
DE-AS 19 41 333  
FR 15 32 246  
US 33 89 018  
EP 72 038

Energy Conversion, Bd. 12, 1972, S. 65-68;

⑤④ Brennstoffzelle in einer Vorrichtung zur Regelung der Konzentration des Brennstoffes

DE 3508153 C2

FIG. 1

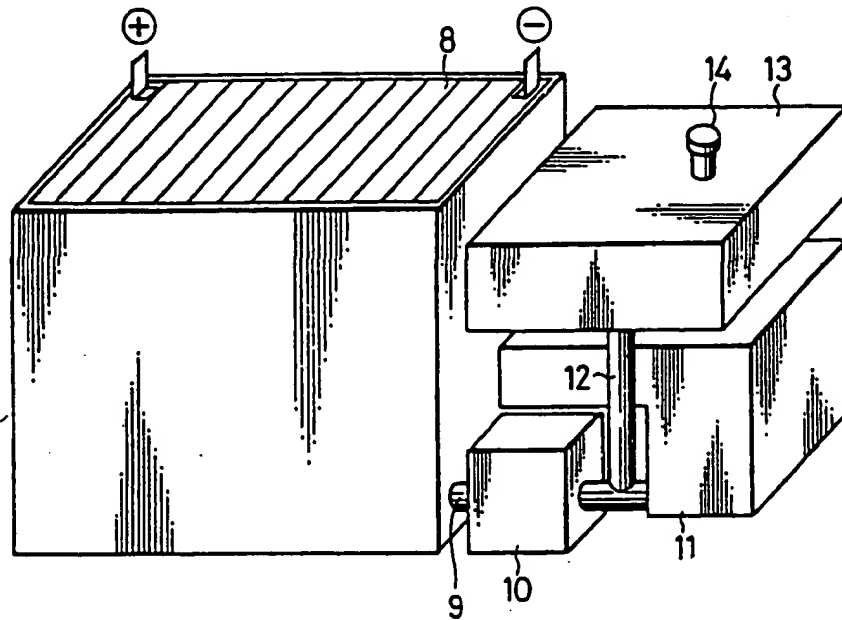
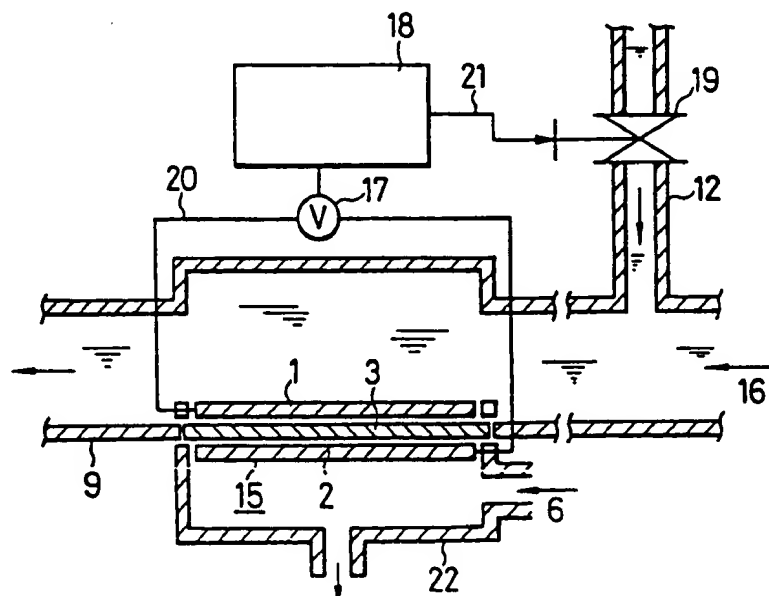


FIG. 2



## Patentsprüche

1. Brennstoffzelle mit einer Brennstoffelektrode und einer dieser gegenüber angeordneten Oxidationsmittelelektrode, einem zwischen beiden Elektroden befindlichen Elektrolyten und einer Vorrichtung zur Regelung der Konzentration des der Brennstoffzelle von einem Brennstoffvorrat zuzuführenden Brennstoffs, gekennzeichnet durch

- einen Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil (22; 221) mit einer Brennstoffelektrode (1), deren eine Hauptfläche in direktem Kontakt mit einem Teil des Brennstoffs vor dessen Zuführung zur Brennstoffzelle (8) steht, einer Oxidationsmittelelektrode (2), deren eine Hauptfläche in direktem Kontakt mit Luft steht, und einem Elektrolyten (3), dessen beide Hauptflächen in direktem Kontakt mit einer weiteren Hauptfläche der Brennstoffelektrode (1) bzw. einer weiteren Hauptfläche der Oxidationsmittelelektrode (2) stehen, eine Einheit (17), die eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden (1, 2) erfaßt, und
- eine Vorrichtung (18), die den Brennstoff vom Brennstoffzufuhrteil (13) zu der Brennstoffzelle derart regelt, daß die Potentialdifferenz auf einem gleichbleibenden Pegel gehalten wird.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff ein Flüssigbrennstoff ist.

3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigbrennstoff Methanol ist.

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens entweder die Brennstoffelektrode (1) oder die Oxidationsmittelelektrode (2) in dem Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil (22; 221) einen elektrisch leitfähigen porösen Träger, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und Gruppe VIII des Periodensystems, oder ein elektrisch leitfähiges Pulver, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und Gruppe VIII des Periodensystems, sowie ein Bindemittel aufweist.

5. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (3) eine Ionenaustauschermembran ist.

6. Brennstoffzelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein wasserabweisendes Bindemittel ist.

7. Brennstoffzelle mit einer Brennstoffelektrode und einer Oxidationsmittelelektrode, die zu beiden Seiten eines Elektrolyten angeordnet sind, und mit einer Vorrichtung zur Pegelung der Konzentration des der Brennstoffzelle von einem Brennstoffvorrat zuzuführenden Brennstoffs, gekennzeichnet durch

- einen Konzentrations-Erfassungsteil (222) mit einer Oxidationsmittelelektrode (2), die mit ihrer einen Hauptfläche in direktem Kontakt mit Luft steht, und mit einer der Oxidationsmittelelektrode (2) gegenüberliegenden Gegenelektrode (24), wobei einem Zwischenraum zwischen einer zweiten Hauptfläche der Oxidationsmittelelektrode (2) und der Gegenelek-

trode (24), der einen Elektrolyten enthält, der der Brennstoffzelle (8) zuzuführende Brennstoff zuführbar ist, wodurch die Brennstoffkonzentration aufgrund einer Elektrodenpotentialsenkung infolge einer direkten Reaktion des Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel an der zweiten Hauptfläche der Oxidationsmittelelektrode (2) erfaßbar ist,

— eine Einheit (17), die das Potential zwischen den Elektroden (2, 24) erfaßt, und

— eine Vorrichtung (18), die den Brennstoff von dem Brennstoffzufuhrteil (13) zur Brennstoffzelle (8) derart regelt, daß das Potential auf einem gleichbleibenden Wert gehalten wird.

8. Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff ein Flüssigbrennstoff ist.

9. Brennstoffzelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigbrennstoff Methanol ist.

10. Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffelektrode in dem Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil (222) einen elektrisch leitfähigen Träger, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und Gruppe VIII des Periodensystems, oder ein elektrisch leitfähiges Pulver, enthaltend wenigstens ein Element der Gruppe VI und Gruppe VIII des Periodensystems, sowie ein Bindemittel aufweist.

11. Brennstoffzelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein wasserabweisendes Bindemittel ist.

12. Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Oxidationsmittelelektrode (2) und der Gegenelektrode (24) eine Ionenaustauschermembran (3) positioniert ist und zwischen die Membran (3) und die Gegenelektrode (24) eine Standard-Elektrolytlösung gefüllt ist.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzelle, insbesondere eine Methanol-Luft-Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyt.

Eine Brennstoffzelle, der Brennstoff und ein Oxidationsmittel zugeführt werden und in der elektrochemischen Reaktionen an Elektroden ablaufen unter direkter Erzeugung elektrischer Energie, ist eine Energiequelle neuer Art, von der zu erwarten ist, daß sie mit hohem Wirkungsgrad arbeiten kann. Von den Brennstoffzellen, die als Brennstoffe Flüssigkeiten einsetzen, ist insbesondere eine Methanol-Luft-Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyt als kleine tragbare Energiequelle bekanntgeworden. Methanol kann in einfacher Weise durch Fermentation von Mikroorganismen, durch Kohleverflüssigung etc. gewonnen werden und ist leicht handhabbar. Es ist somit zu erwarten, daß die Methanol-Brennstoffzelle in der Praxis einsetzbar ist.

Die Methanolkonzentration des der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoffs ist zur Aufrechterhaltung einer vorbestimmten Ausgangsleistung der Brennstoffzelle von Bedeutung. Wenn die Methanolkonzentration unter einem vorbestimmten Wert liegt, ist natürlich die Ausgangsleistung niedriger. Wenn die Methanolkonzentration erhöht wird, wird die Ausgangsleistung erhalten. Aufgrund von Elektroosmose, Diffusion etc. passiert je-



joch mehr Methanol den Elektrolyten, und die Oxidations-elektrode verbraucht mehr Methanol, so daß der Nutzungsfaktor des Methanols abnimmt.

Aus diesem Grund muß der Brennstoff, um die Ausgangsleistung ohne Schwankungen aufrechtzuerhalten, mit innerhalb des vorbestimmten Bereichs gleichbleibender Methanolkonzentration zugeführt werden.

Wie aus Fig. 2 der offengelegten JP-Patentanmeldung 56 11 8273 (1981) mit dem Titel "Concentration sensor of fuel cell" hervorgeht, ist bereits eine Vorrichtung zur Erfassung der Methanolkonzentration im Brennstoff vorgeschlagen worden, wobei eine separate kleine Brennstoffzelle gebildet wird, dieser Brennstoffzelle Brennstoff unter Erzeugung von Energie zugeführt und die Methanolkonzentration des Brennstoffs erfaßt und auf der Grundlage der EMK der kleinen Zelle zu diesem Zeitpunkt geregelt wird.

Beim Stand der Technik werden einer Oxidationsmittelelektrode Luft und ein Flüssigelektrolyt zugeführt, und da hierbei eine Durchsprudlung erforderlich ist, 20 benötigt man eine Luftkammer.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Brennstoffzelle mit einer Vorrichtung zur Erfassung der Methanolkonzentration in dem der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoff und zur Regelung der Methanolkonzentration, so daß diese gleichbleibend ist, ohne daß eine komplizierte Luftkammer vorgesehen werden muß; dadurch kann die Ausgangsleistung ohne Schwankungen aufrechterhalten werden.

Von den Erfindern wurden intensive Untersuchungen hinsichtlich der Entwicklung von Brennstoffzellen durchgeführt. Dabei wurde gefunden, daß bei Betriebstemperaturen von 50–60°C der Brennstoffzelle die Leerlaufspannung der Zelle gemäß Fig. 2 eine Abhängigkeit von der Methanolkonzentration gemäß Fig. 4 aufweist. Ferner zeigt Fig. 5 die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Methanolkonzentration des Brennstoffs gemäß Fig. 9, wenn die Oxidationsmittelelektrode in den einen Elektrolyten (Anolyten) enthaltenden Brennstoff eintaucht. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Leerlaufspannung und das einer Methanolkonzentration entsprechende Potential als Maß für die Methanolkonzentration entsprechend den Fig. 4 und 5 dienen können.

Die Erfindung nutzt das Vorliegen der Konzentrations-Abhängigkeit und sieht eine Vorrichtung vor, mit der die Methanolkonzentration in dem zugeführten Brennstoff so geregelt wird, daß sie auf einem vorbestimmten Konzentrationspegel konstant gehalten wird unter Nutzung der Leerlaufspannung der Zelleinheit, des Leerlaufpotentials der Oxidationsmittelelektrode. Die Erfindung resultiert aus der Bestimmung einer Methanolkonzentration auf der Grundlage der Menge, um die das Methanol in eine Sauerstoffelektrode eindringt und sich mit dieser vermischt, wie die Fig. 2 und 9 zeigen; dabei ist keine komplizierte Luftkammer wie beim Stand der Technik erforderlich.

Die vorliegende Erfindung umfaßt die folgenden drei Systeme (I) bis (3):

1. Eine Zelleinheit (Fig. 2 und 7) wird an der Brennstoffeinlaßöffnung einer Brennstoffzelle angeordnet, die Leerlaufspannung einer Zelleinheit wird erfaßt, und frisches Methanol wird zugeführt, derart, daß ein vorbestimmtes Leerlaufpotential aufrechterhalten wird, wodurch der Brennstoffzelle Brennstoff mit gleichbleibender Konzentration innerhalb eines vorgegebenen Bereichs zugeführt

wird.

2. Eine Zelleinheit (Fig. 6 und 8) wird an der Brennstoffeinlaßöffnung einer Brennstoffzelle angeordnet, eine weitere Zelleinheit, die Methanol mit vorbestimmter Konzentration von z. B. 1 mol/l enthält, wird vorgesehen, die Leerlaufspannung der entsprechenden Zelleinheiten wird erfaßt, und die Methanolzufuhr wird so geregelt, daß die Leerlaufspannungen einen identischen Wert annehmen, wodurch die Methanolkonzentration des der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoffs bei der vorbestimmten Konzentration gleichbleibend gehalten wird.

3. Ein Anolyt wird in Kontakt mit einer Sauerstoffelektrode gehalten (Fig. 9 und 11), die Methanolkonzentration wird in diesem Fall als Potentialabnahme erfaßt, und frisches Methanol wird der Brennstoffzelle nach Maßgabe des Meßsignals zugeführt, wodurch die Methanolkonzentration konstant gehalten wird.

Mit dem Vorschlag (3) gemäß Fig. 9 kann z. B. ein System realisiert werden, bei dem eine der Oxidationsmittelelektrode gegenüber angeordnete Gegenelektrode in denselben Anolyten wie die Oxidationsmittelektrode eintaucht; oder es kann gemäß Fig. 11 ein System realisiert werden, bei dem eine Membran, z. B. eine Ionenaustauschermembran, zwischen der Oxidationsmittelelektrode und der Gegenelektrode vorgesehen ist, der Anolyt zwischen der Membran und der Oxidationsmittelektrode zirkuliert und der Zwischenraum zwischen Membran und Gegenelektrode eine Standardlösung, etwa einen Referenzanolyten, enthält, der eine unveränderliche Menge Methanol oder die wäßrige Schwefelsäurelösung als Elektrolyt aufweist. Ferner ist ein Zweizellensystem möglich, bei dem eine Methanolkonzentrations-Referenzzelle (deren Methanolkonzentration durchaus Null sein kann) wie in dem vorgenannten System (2) angeordnet ist und die Differenz zwischen den Spannungen der Referenzzelle und einer zu messenden Zelle bestimmt wird, wodurch die Methanolkonzentration des Anolyten der Brennstoffzelle erfaßt wird. Als Werkstoff für die Gegenelektrode in dem System (3) kann jeder Werkstoff eingesetzt werden, der gegenüber dem Elektrolyten chemisch beständig und elektrisch leitfähig ist.

Anhand der Zeichnung wird die Erfindung beispielsweise näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine schematische Perspektivansicht einer Methanol-Brennstoffzelle mit einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung nach der Erfindung,

Fig. 2 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (I);

Fig. 3 ein Diagramm, das eine Leistungsbestimmungsmethode von Elektroden und die Zellenspannung (Potentialdifferenz) in Form eines Stromdichte/Potential- bzw. (i-E)-Modells zeigt;

Fig. 4 eine Grafik, die die Beziehung zwischen der Methanolkonzentration des Brennstoffs und der Leerlaufspannung für eine Zelleinheit nach Fig. 2 wiedergibt;

Fig. 5 eine Grafik, die die Abhängigkeit der Methanolkonzentration vom Leerlaufpotential einer Oxidationsmittel-Elektrode von Fig. 9 zeigt;

Fig. 6 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (II);

Fig. 7 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (III);

Fig. 8 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (IV);

Fig. 9 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (V);

Fig. 10 eine Grafik, die die Konzentrationserfassungs-Charakteristik der Regelvorrichtung (V) von Fig. 9 wiedergibt;

Fig. 11 eine schematische Ansicht der Anordnung einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (VI); und

Fig. 12 ein Diagramm, das die Beziehungen zwischen der Leitungsdauer bei einer Stromdichte von  $60 \text{ mA/cm}^2$  und der Zellenspannung sowie der Zelltemperatur zeigt, und zwar in Brennstoffzellen, die mit den Methanolkonzentrations-Regelvorrichtungen (I) bzw. (IV) bzw. (V) ausgerüstet waren.

Die hier verwendete Brennstoffzelle ist eine Methanol-Brennstoffzelle, bei der eine Vorrichtung zur Regelung der Methanolkonzentration im Brennstoff an einer Brennstoffzufuhröffnung angeordnet ist.

Fig. 1 zeigt einen Zellenstapel 8, der aus 33 Zellen geschichtet ist unter Verwendung von Brennstoffelektroden und Oxidationsmittelelektroden.

Eine Ionenaustauschermembran, die  $3 \text{ mol/l}$  Schwefelsäure enthält, wurde als Elektrolyt zwischen den Elektroden angeordnet. Eine Leitung 9 zur Zuführung von Brennstoff zum Zellenstapel 8 wurde mit einer Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung 10 ausgerüstet. Durch den Zellenstapel im Kreislauf zu führender Brennstoff (der  $1,5 \text{ mol/l}$  Schwefelsäure enthielt) wurde in einen Brennstofftank 11 gefüllt. Methanol/Wasser im Verhältnis  $2 : 1$  wurde in einen Brennstofftank 13 gefüllt, und frisches Methanol, das durch einen Einfüllstutzen 14 eingefüllt wurde, wurde durch eine Methanol-Wasser-Zufuhrleitung 12 entsprechend einem Signal der Regelvorrichtung 10 nachgeführt.

Fig. 2 zeigt eine Zelleinheit 15, bei der eine Brennstoffelektrode 1 und eine Oxidationsmittelektrode 2 in Form von Scheiben von  $10 \times 10 \text{ mm}$  vorgesehen sind und eine Ionenaustauschermembran 3, die Schwefelsäure enthält, in engem Abstand zwischen den Elektroden als Elektrolyt angeordnet ist, wodurch ein Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil 22 der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (I) gebildet ist.

Die Brennstoffelektrode 1 ist brennstoffseitig der Brennstoffzufuhrleitung 9 zugewandt. Der Oxidationsmittelektrode 2 wird ein Teil der Luft 6 zugeführt, die dem Zellenstapel zugeführt wird. Die Leerlaufspannung der Zelleinheit wird von einem Voltmeter über eine Leitung 20 erfaßt. Das Meßsignal wird von einer Ausgleichsvorrichtung 18 rückführungsgeregt auf der Grundlage der Beziehung zwischen der Leerlaufspannung und der Methanolkonzentration gemäß Fig. 4, so daß ein Methanol-Wasser-Zufuhrventil 19 geöffnet oder geschlossen wird. Durch das Vorhandensein der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (I) konnte die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Brennstoffs innerhalb eines Bereichs von  $0,7-1,2 \text{ mol/l}$  geregelt werden. Die in Fig. 2 gezeigte Brennstoffzelle soll mit E bezeichnet werden.

In dieser Brennstoffzelle werden als Elektroden ein poröses Kohlenstoffträgermaterial wie Graphit oder Ofenruß verwendet, und das Trägermaterial trägt einen Katalysator mit Platin, Ruthenium od. dgl. Das Aufbringen des Katalysators kann mit irgendeinem konventionellen Verfahren erfolgen, etwa durch Sedimentation, Tränken, Kneten oder im "Intercurrent"-Verfahren. Die Elektroden werden so hergestellt, daß der elektrisch

leitfähige poröse Träger mit einer Katalysatorpaste überzogen wird, die hergestellt wird durch Zugabe von destilliertem Wasser und einem Bindemittel wie Polytetrafluorethylen zum Katalysatorpulver und Kneten des Gemischs; anschließend wird die Katalysatorpaste getrocknet und gebrannt.

Die Elektrodenleistung wird nach Maßgabe der Stromdichte/Potential- bzw.  $i/E$ -Charakteristik bestimmt. Wenn gemäß Fig. 3 ein Strom fließt, verläuft das Potential der Brennstoffelektrode I nach oben und das der Oxidationsmittelektrode nach unten infolge von Reaktionsverzögerungen, inneren Widerständen etc. Die Differenz zwischen den Potentialen der Elektroden I und II ist eine Zellenspannung III. Eine Zelle, die eine hohe Zellenspannung aufweist, die auch dann nicht sinkt, wenn der Strom entfällt, ist eine Zelle mit sehr guter Ausgangsleistung. In Fig. 3 ist mit IV eine Leerlaufspannung bezeichnet, wobei die Stromdichte gleich  $0 \text{ mA/cm}^2$  ist bzw. keine Last zwischen den Elektroden liegt.

Bei der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (II) von Fig. 6 sind ein Zelleinheitssatz 23 mit einer Standardelektrolytlösung 161, eine Brennstoffelektrode 111, eine Ionenaustauschermembran 311 und eine Oxidationsmittelektrode 211 innerhalb des zweiten Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteils 221 zusammen mit einem weiteren Zelleinheitssatz 15 innerhalb des ersten Konzentrations-Erfassungsteils 22 von Fig. 2 angeordnet. Diese Zelleinheit 221 wird mit Brennstoff einer erwünschten Methanolkonzentration ( $1 \text{ mol/l}$ ) gefüllt, der dem Zellenstapel 8 zuzuführen ist. Die Leerlaufspannungen der Zelleinheiten 15 und 23 wurden jeweils über Leitungen 20 von Spannungsmessern 17 gemessen, und das Methanol-Wasser-Zufuhrventil 19 wird von der Ausgleichsvorrichtung 18 geöffnet oder geschlossen, so daß die Leerlaufspannungen der Zelleinheiten 15 und 21 gleich gemacht werden können. Durch das Vorhandensein der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (II) konnte die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Brennstoffs innerhalb eines Bereichs von  $1 \text{ mol/l} \pm 0,1 \text{ mol/l}$  geregelt werden. Die Brennstoffzelle von Fig. 6 soll mit F bezeichnet werden.

Die Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (III) gemäß Fig. 7 arbeitet ähnlich wie die Regelvorrichtung (I) von Fig. 2, wobei jedoch die Oxidationsmittelektrode 2 in Atmosphärenluft stehengelassen wird. Dann konnte die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Anolyten innerhalb eines Bereichs von  $0,8-1,2 \text{ mol/l}$  geregelt werden.

Die Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (IV) gemäß Fig. 8 arbeitet ähnlich derjenigen nach Fig. 7, wobei jedoch der zweite Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil 23 unterschiedlich gegenüber dem ersten Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteil 22 von Fig. 7 ausgebildet ist. Die Oxidationsmittelektrode 211 des zweiten Brennstoffkonzentrations-Erfassungsteils 221 von Fig. 8 wird wie diejenige des Erfassungsteils 221 von Fig. 6 geregelt, wobei jedoch die Oxidationsmittelektrode 211 in Atmosphärenluft stehengelassen wird.

Die Methanolkonzentration des dem Zellenstapel 8 zuzuführenden Anolyten konnte innerhalb eines Bereichs von  $0,9-1,1 \text{ mol/l}$  geregelt werden.

Das spezielle Merkmal der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung (V) von Fig. 9 besteht darin, daß der Erfassungsteil 222 sich von den Methanolkonzentrations-Erfassungsteilen nach den Fig. 2 und 6 wie folgt unterscheidet:

Erstens ist der Konzentrations-Erfassungsteil an der Zweigleitung eines Anolytkanals angeordnet, so daß eine Miniaturisierung des Erfassungsteils ermöglicht wird. Zweitens besteht der Erfassungsteil 222 aus der Oxidationsmittelelektrode 2 und einer Gegenelektrode 24. Die Oxidationsmittelelektrode 2 ist ein kleiner Teil mit den gleichen Spezifikationen wie die Oxidationselektrode der eigentlichen Brennstoffzelle, und die Gegenelektrode ist eine Graphitplatte.

Für die Gegenelektrode 24 kommen Werkstoff wie die Edelmetalle Platin, Gold, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium, ferner Nichteledmetalle wie Blei, Niob, Tantal, Zirkon und Hafnium sowie ein Kohlenstoffmaterial wie Graphit in Frage. Da der Einsatzzweck z. B. eine dichte Platte wie etwa eine metallische Parallelplatten-elektrode ist, ist ein Substrat geeignet, dessen Oberfläche mit Platinschwarz od. dgl. beschichtet ist, oder eine poröse Elektrode ähnlich der Brennstoffelektrode oder der Oxidationsmittelelektrode der Brennstoffzelle. Bei der Konstruktion, in der zwischen der Gegenelektrode und der Oxidationsmittelelektrode die Membran vorgesehen ist, ist auch ein Aufbau möglich, bei dem die Gegenelektrode ebenfalls eine Oxidationsmittelelektrode ist, der Luft zugeführt wird und die der aktiven Oxidationsmittelelektrode gegenüberliegt. Da die Zelleneinheit und die Oxidationsmittelelektrode/Gegenelektrode bei dieser Vorrichtung keinen Strom erzeugen muß, wird keine externe Energieversorgung benötigt. Durch Vorsehen dieser Mittel kann die Methanolkonzentration des der Brennstoffzelle zugeführten Brennstoffs so geregelt werden, daß sie innerhalb des vorbestimmten Konzentrationsbereichs konstant ist, und die Ausgangsspannung der Brennstoffzelle kann konstant gehalten werden. Graphit weist ein im wesentlichen konstantes Potential bei einer gleichbleibenden Schwefelsäurekonzentration auf, und zwar unabhängig von der Methanolkonzentration, so daß die Spannung an beiden Elektroden sich gemäß der Konzentration des Methanols im Anolyten ändert. Ein Beispiel dieses Ergebnisses ist in Fig. 10 gezeigt. Die Beziehung zwischen der Methanolkonzentration und dem Meßsignal wird entsprechend Fig. 10 speziell bestimmt. Wenn daher eine Meßspannung entsprechend einer vorbestimmten Konzentration oder einem darunter liegenden Wert, d. h. eine vorbestimmte Spannung oder eine darüber liegende Spannung, erhalten wurde, wurde ein Signal zur Betätigung eines Brennstoffzufuhrventils 19 erzeugt, so daß die Methanolkonzentration des Anolyten innerhalb 0,8–1,2 mol/l geregelt werden konnte. Die Brennstoffzelle gemäß diesem Beispiel soll mit I bezeichnet werden.

Der Methanolkonzentrations-Erfassungsteil (VI) von Fig. 11 entspricht grundsätzlich demjenigen von Fig. 10, weist jedoch das spezielle Merkmal auf, daß zwischen die Oxidationsmittelelektrode und die Gegenelektrode 24 eine Ionenaustauschermembran eingelegt ist. Der Zwischenraum zwischen der Membran 3 und der Gegenelektrode 24 ist mit einer Standard-Anolytflüssigkeit gefüllt, die einstellbar ist. Die Oxidationsmittelelektrode 2 und die Gegenelektrode 24 sind kleine Teile der Sauerstoffelektrode und der Methanolelektrode, die den Brennstoffzellenstapel 8 bilden. Bei dieser Ausführungsform wird die Gegenelektrode 24 ständig in einer Lösung unveränderlicher Zusammensetzung gehalten und weist daher ein gleichbleibendes Potential auf, so daß die Potentialdifferenz an beiden Elektroden, d. h. die Zellenspannung, eine Abhängigkeit von der Methanolkonzentration wie in Fig. 10 aufweist. Somit konnte mit

dieser gleichartigen Vorrichtung die Methanolkonzentration des Anolyten innerhalb eines Bereichs von 0,7–1,2 mol/l geregelt werden. Die Brennstoffzelle dieser Ausführungsform soll mit J bezeichnet werden.

Nachstehend wird ein Verfahren zur Herstellung der Oxidationsmittelelektrode und der Brennstoffelektrode, die in der Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung nach der Erfindung eingesetzt werden, angegeben:

#### Katalysatorherstellung Beispiel 1

Nachdem 50 ml einer 37%-Formaldehydlösung und 100 ml einer 50%-Kaliumhydroxidlösung 20 g Kohlenstoffpulver (Ofenruß) zugefügt worden waren, wurde destilliertes Wasser in einer Menge von 500 ml zugesetzt, und die Lösung wurde gerührt. Während des Rührens wurde die Lösung auf  $0 \pm 2^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der resultierenden Lösung wurde eine Lösung zugesetzt, die erhalten wurde durch Lösen von 28 g Platintetrachlorid und 14 g Rutheniumchlorid in 500 ml destilliertem Wasser unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von  $0 \pm 2^\circ\text{C}$ . Nach der Zugabe wurde die Lösung wieder auf Raumtemperatur gebracht. Sie wurde anschließend bei  $36\text{--}40^\circ\text{C}$  während ca. 2 h gerührt und weiter bei  $55\text{--}60^\circ\text{C}$  während ca. 2 h gerührt. Nach Beendigung des Rührvorgangs wurde der Feststoff mit destilliertem Wasser gewaschen, und der Waschvorgang wurde wiederholt, bis der pH-Wert der Aufschlämmung 7 oder niedriger war. Der nach dem Waschen erhaltene Kuchen wurde bei  $80^\circ\text{C}$  in einem Trockner ausreichend getrocknet unter Erhalt eines Brennstoffelektroden-Katalysators A.

#### Katalysatorherstellung Beispiel 2

1 l Methanol –  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) wurde 15 g Kohlenstoffpulver (Ofenruß) zugefügt. Ferner wurden 31 g Platintetrachlorid gelöst, und die resultierende Lösung wurde erwärmt und bei  $70^\circ\text{C}$  während ca. 5 h gerührt. Nach Beendigung des Rührvorgangs wurde der Feststoff wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert 7 oder niedriger war. Der nach dem Waschen erhaltene Kuchen wurde getrocknet ( $80^\circ\text{C}$ ) unter Erhalt eines Oxidationsmittelelektroden-Katalysators B.

#### Beispiel 1

1,15 g des Katalysatorpulvers A wurden verwendet, dieser Menge wurden 2 ml destilliertes Wasser zugefügt, und das Gemisch wurde gut verknetet. Anschließend wurde 1 ml flüssiges Tetrafluorethylen (erhalten durch 2,5fache Verdünnung von handelsüblicher Dispersion) zugefügt und gut untergemischt. Ein poröser Kohlenstoffträger einer Größe von  $100 \times 128$  mm wurde gleichmäßig mit dem pastösen Katalysator beschichtet. Nach Lufttrocknen des Katalysators wurde der Träger in einer Stickstoffatmosphäre bei  $300^\circ\text{C}$  während ca. 30 min gebrannt. Der gebrannte Träger wurde als Brennstoffelektrode eingesetzt.

#### Beispiel 2

Es wurde 0,77 g Katalysatorpulver B verwendet, destilliertes Wasser zugefügt und das Gemisch verknetet. Dann wurde 0,55 ml Polyfurondispersion zugefügt, und das resultierende Gemisch wurde auf den porösen Kohlenstoffträger von  $100 \times 128$  mm aufgetragen. Nach Lufttrocknen des Gemischs wurde der Träger in Luft

bei 300°C während ca. 30 min gebrannt, wobei eine Oxidationsmittelelektrode erhalten wurde.

Die Brennstoffzellen *E*, *F*, *G*, *H*, *I* und *J* wurden Dauerbetriebstests von 100 h bei einer Zellenstromdichte von 60 mA/cm<sup>2</sup> unterworfen. Der Brennstofftank 11 jeder Probe wurde mit Anolyt, bestehend aus 1 mol/l Methanol und 1,5 mol/l Schwefelsäure, gefüllt, und der Brennstofftank 12 wurde mit Methanol/Wasser im Verhältnis 2 : 1 gefüllt. Die Ergebnisse für *E*, *H* und *I* sind in Fig. 12 bei IV (Brennstoffzelle *E*), V (Brennstoffzelle *H*) und VI (Brennstoffzelle *I*) angegeben. Jede Brennstoffzelle *E*, *H* und *I* konnte ihre Ausgangsleistung konstant halten. Ferner war die Zellentemperatur konstant. Hinsichtlich der Brennstoffzellen *F*, *G* und *J* (nicht dargestellt) wurden sowohl in bezug auf Ausgangsleistung als auch Zellentemperatur ähnliche Ergebnisse wie für die Zellen *E*, *H* und *I* erhalten.

Mit der Erfindung ist es möglich, nur die Luft zuzuführen, und da bei der Vorrichtung auch eine Freisetzung zur Atmosphäre erfolgen kann, wird keine Luftkammer benötigt. Beim Stand der Technik ist eine Temperatenausgleichsvorrichtung zur Erfassung einer Ausgleichstemperatur erforderlich, wogegen bei der Erfindung bei Betriebstemperaturen von 40–60°C keinerlei Temperatenausgleichsvorrichtung erforderlich ist, denn die Methanolkonzentrations-Regelvorrichtung nach der Erfindung kann die Methanolkonzentration unter Nutzung der Leerlaufspannung der Elektroden regeln, und sie kann die Methanolkonzentration im lastfreien Zustand oder bei Nichtvorhandensein einer chemischen Reaktion in der Brennstoffzelle regeln. Daher benötigt die Regelvorrichtung keine Temperatenausgleichsvorrichtung zum Ausgleich eines durch die chemische Reaktion der Brennstoffzelle hervorgerufenen Temperaturanstiegs oder -abfalls der Brennstoffzelle. Beim Stand der Technik ist es unvermeidlich, daß Methanol durch die Membran in die Luftkammer eintritt und sich mit der Luft vermischt, und daher muß frischer Flüssigelektrolyt (der methanolfrei ist) ständig in die Luftkammer nachgeführt werden. Andererseits erfaßt die Vorrichtung nach der Erfindung die Methanolkonzentration auf der Grundlage der Menge, um die das Methanol in die Sauerstoffelektrode eindringt und sich damit vermischt. Beim Stand der Technik ist die Elektrode eine Drahtelektrode, und es ist schwierig, die wirksame Oberfläche einer aktiven Substanz (z. B. Platindraht) zu vergrößern. Dagegen kann die Erfindung einen Katalysator mit großer wirksamer Oberfläche einsetzen, der die aktive Substanz, wie sie in einer Brennstoffzelle eingesetzt wird, hochdispergiert trägt.

Hierzu 8 Blatt Zeichnungen

35

60

65

FIG. 3

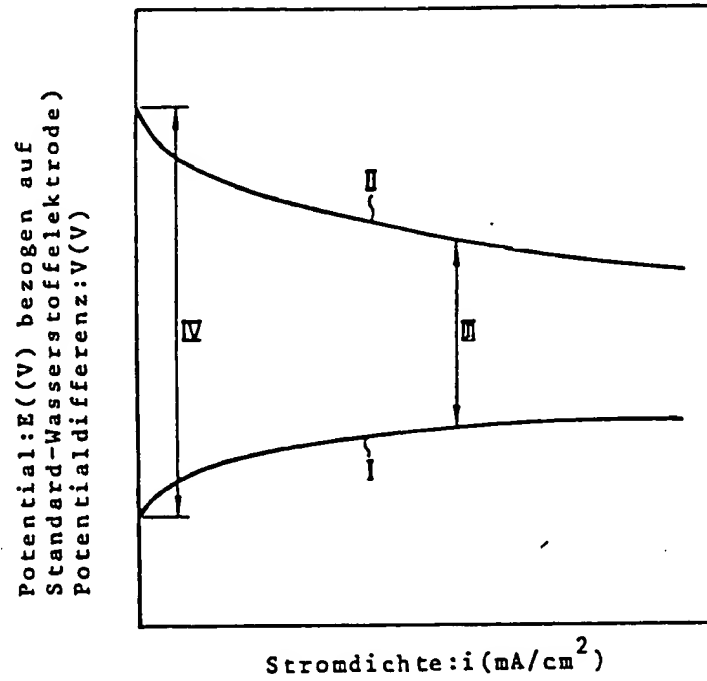


FIG. 4

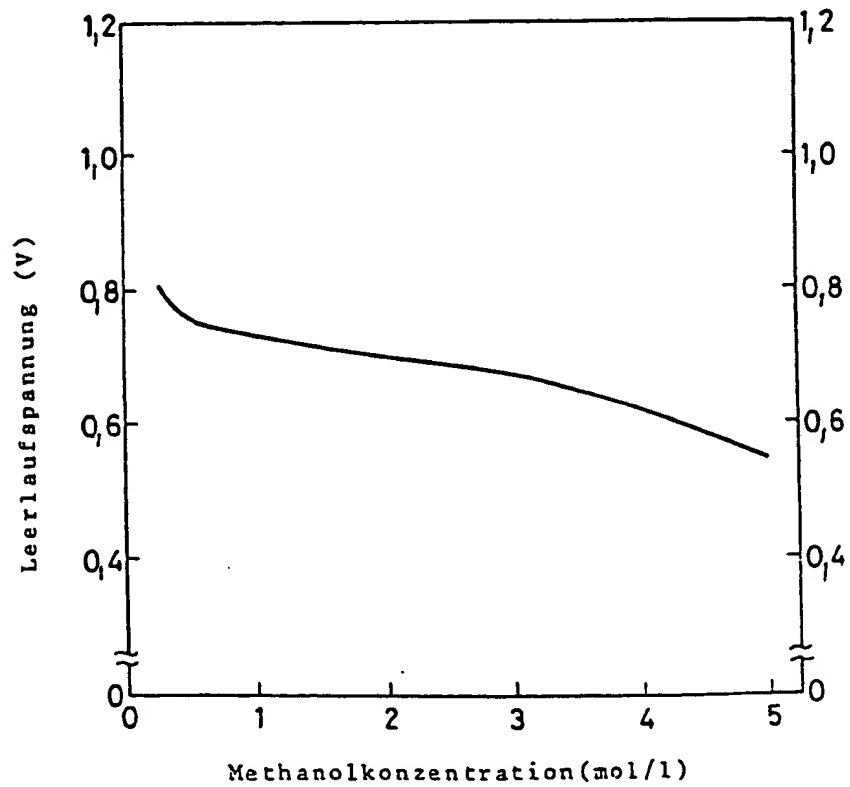


FIG. 5

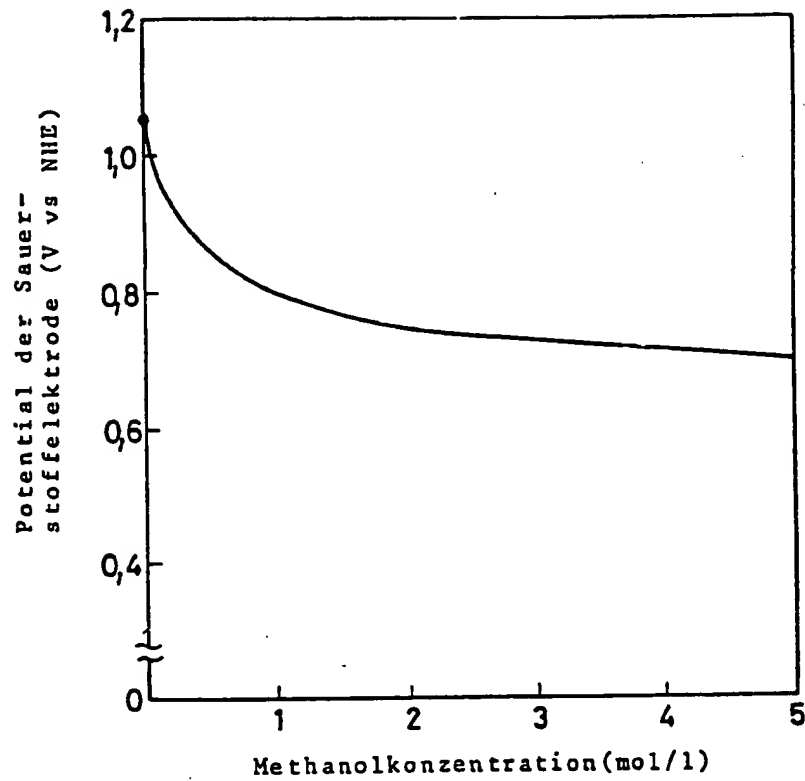


FIG. 7

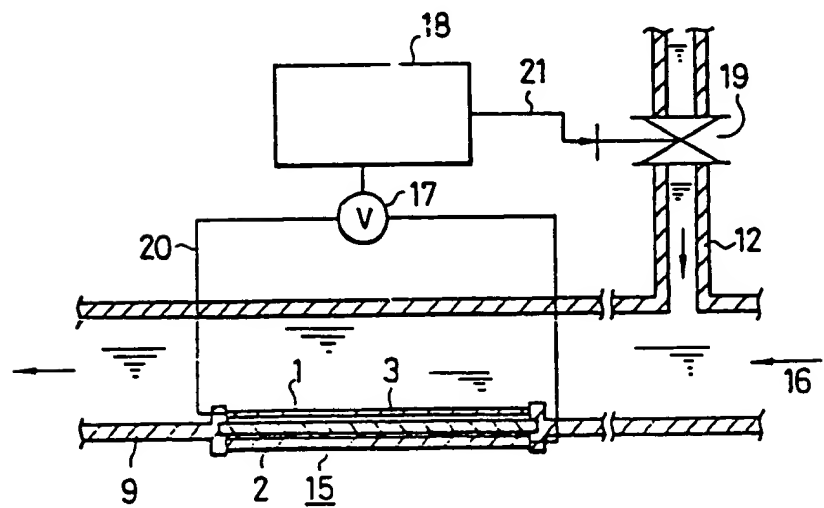


FIG. 6

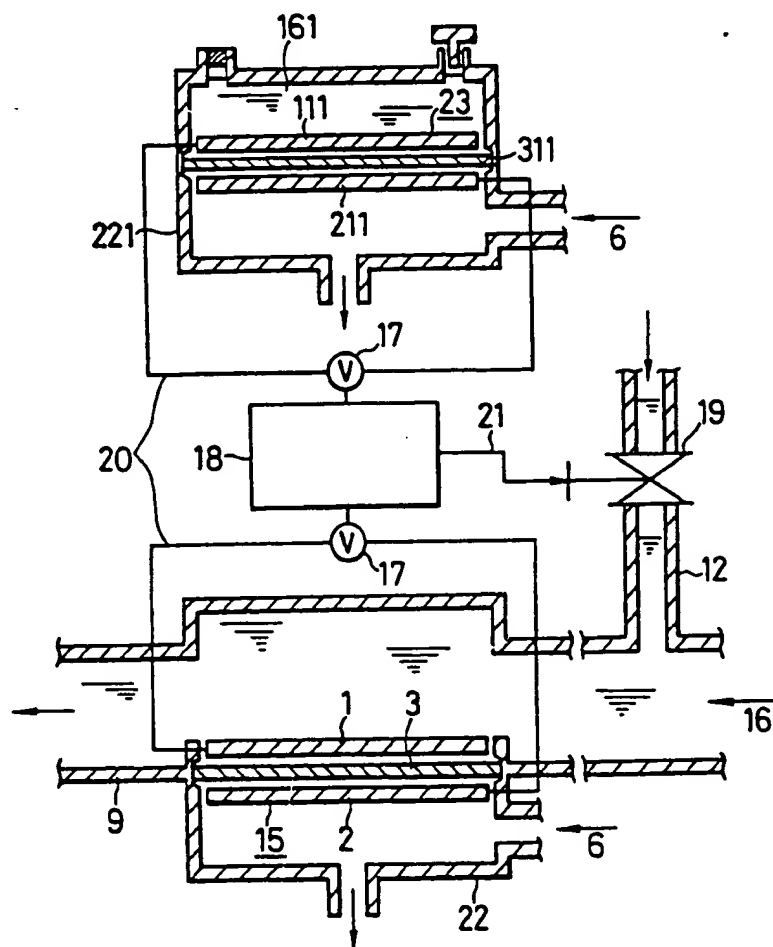


FIG. 8

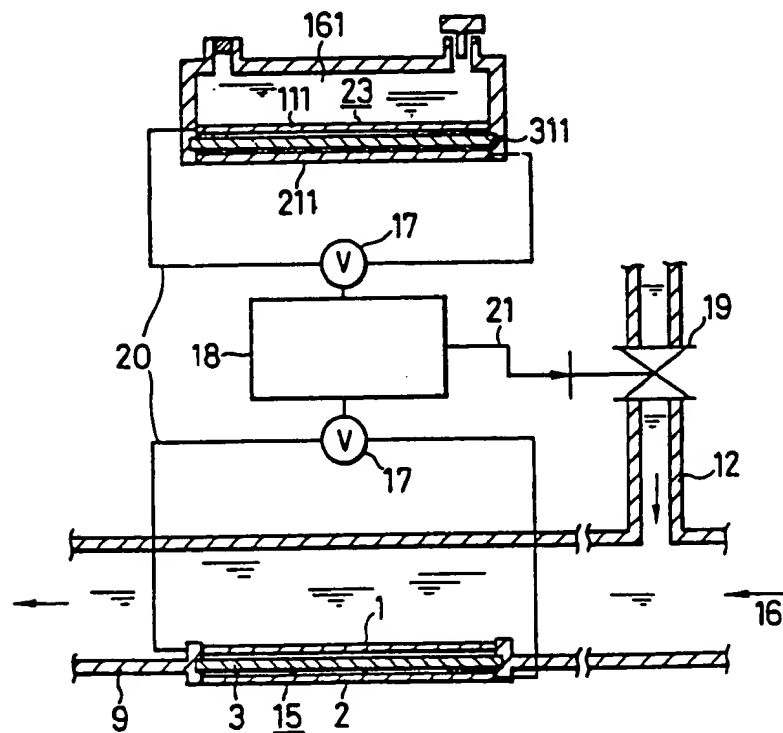




FIG. 9

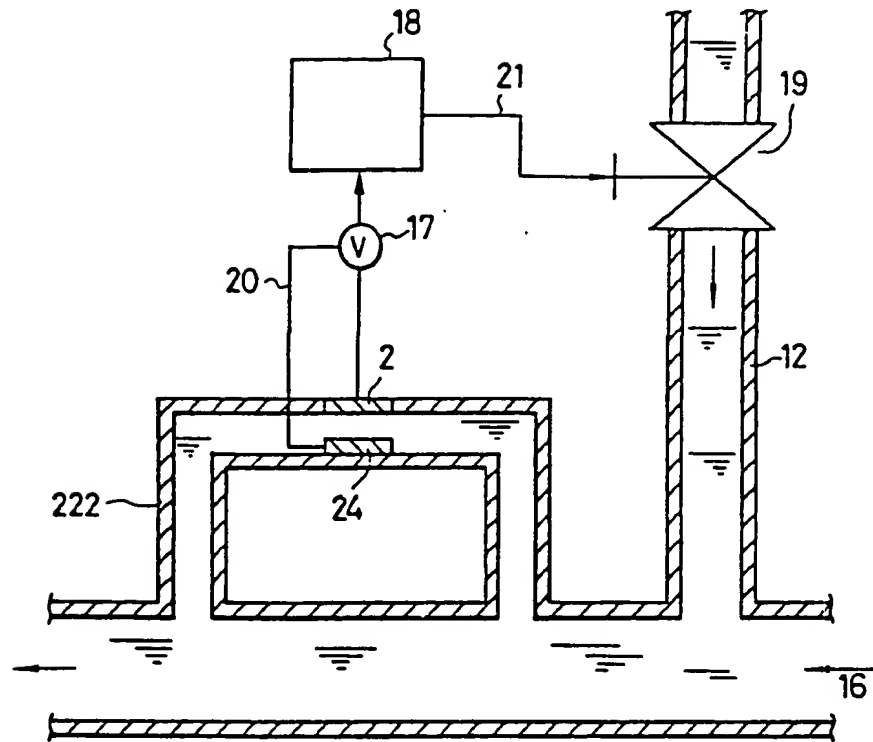


FIG. 10

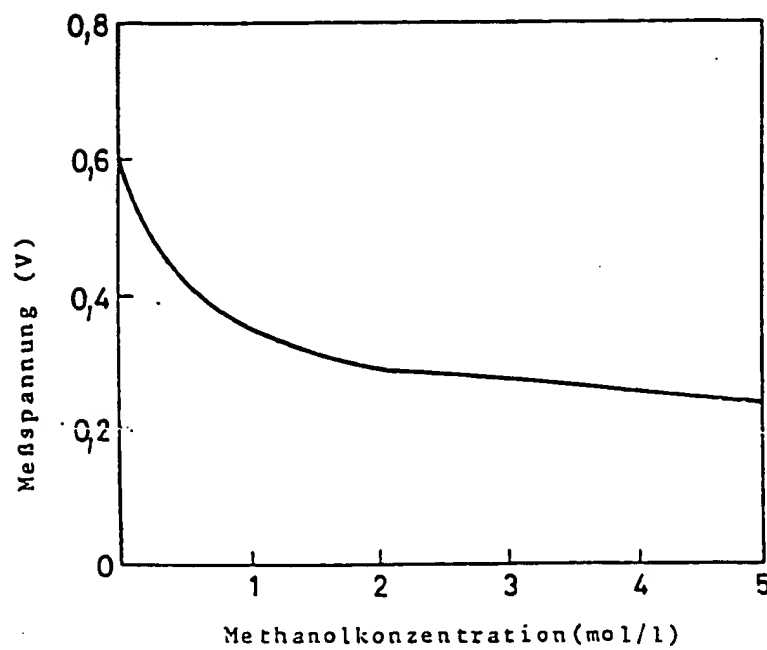


FIG. 11

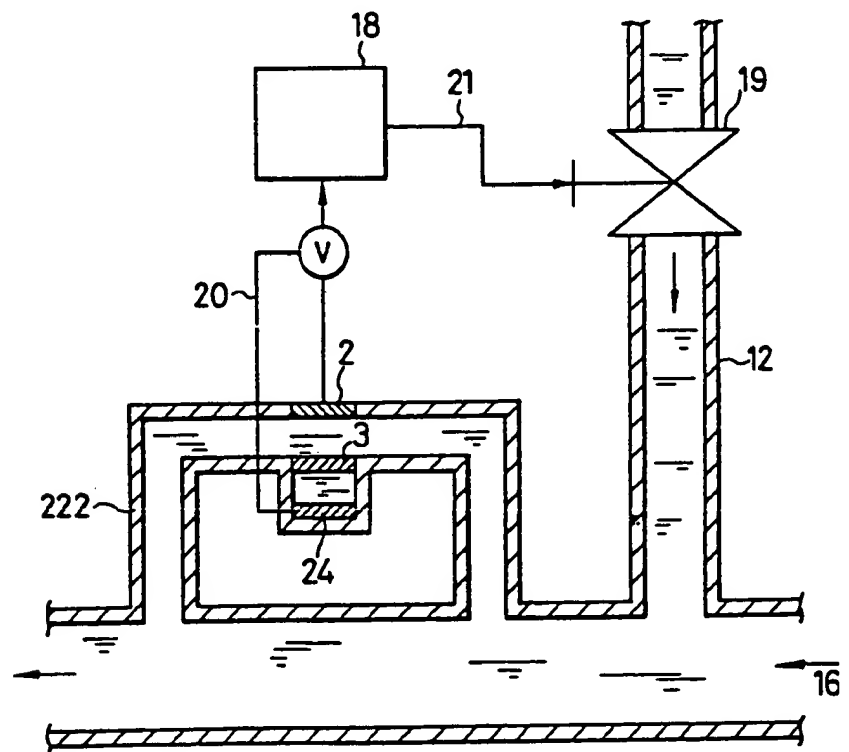


FIG. 12

